

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES RESEAUX
DES OXYDES ALCALINO - TERREUX

par

M. GALTIER

JURY :	M.	C. DELOUPY,	Professeur	Président
	M ^{le}	A.M. VERGNOUX,	Professeur honoraire	
	M.	R. PICK,	Professeur, Université de Paris VI	} Assesseurs
	M.	L. CECCHI,	Professeur	
	M.	C. BENOIT,	Maître de Conférences	

Octobre 1973

Digitized by the Internet Archive
in 2026

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES RESEAUX
DES OXYDES ALCALINO - TERREUX

par

M. GALTIER

JURY :	M.	C. DELOUPY,	Professeur	Président
	M le	A.M. VERGNOUX,	Professeur honoraire	
	M.	R. PICK,	Professeur, Université de Paris VI	} Assesseurs
	M.	L. CECCHI,	Professeur	
	M.	C. BENOIT,	Maître de Conférences	

Octobre 1973



LISTE DES PROFESSEURS
DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DU LANGUEDOC

PRESIDENT : J. ROUZAUD

Vice-Présidents : B. CHARLES - G. SAUMADE

Doyens honoraires de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc :

P. MATHIAS
B. CHARLES
A. CASADEVALL

Professeurs honoraires de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc :

R. JACQUES	G. DENIZOT	M. MOUSSERON
M. CASTERAS	J. GRANIER	P. CHATELAIN
E. CARRIERE	Ch. BOUHET	A.M. VERGNOUX
E. TURRIERE	J. MOTTE	
C. CAUQUIL	J. SALVINIEN	

Secrétaire Général : E. SIAU

Professeurs titulaires :

M. J.P. ROIG	Physique
Mlle O. TUZET	Zoologie
M. G. COUCHET	Mécanique supérieure
M. J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M. R. MAURY (I.P.A.)	Droit
M. E. KAHANE	Chimie biologique
M. J.J. MOREAU	Mécanique rationnelle
M. B. CHARLES	Mathématiques pures
M. R. JOUTY	Physique
M. R. LEGENDRE	Zoologie
M. I. ASSENMACHER	Physiologie animale
M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse supérieure
M. J. ROBIN	Physique
M. A. POTIER	Chimie minérale
M. R. LAFONT	Physique

M.	R. JACQUIER	Chimie
M.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
M.	P. CAILLON	Physique
M.	J. ROUZAUD	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE	Botanique
M.	H. CHRISTOL (E.N.S.I.)	Chimie
Mme	G. VERNET	Biologie animale
M.	L. CECCHI	Physique
M.	H. ANDRILLAT	Astronomie
M.	M. SAVELLI	Physique
M.	M. MATTAUER	Géologie
M.	L. EUZET	Zoologie
M.	C. DELOUPY	Physique
M.	L. GRAMBAST	Botanique
M.	A. BONNET	Botanique
M.	G. LAMATY	Chimie
M.	R. MARTY	Psychophysiologie
Mme	S. ROBIN	Physique
M.	R. CORRIU (I.U.T.)	Chimie
Mme	N. PARIS	Physiologie végétale
M.	J. ZARZYCKI	Sciences des matériaux (Physique du Solide)
M.	S. GROMB	Chimie physique
M.	F. SCHUE	Chimie organique
M.	M. MAURIN	Chimie minérale
M.	P. SABATIER	Mathématiques
M.	L. THALER	Paléontologie
M.	E. GROUBERT	Physique
M.	M. ROUZEYRE	Physique

Professeurs sans chaire :

M.	G. TOURNE	Chimie
M.	J. REMY	Géologie

M.	P. DEMANGEON	Géologie
Mme	H. GUASTALLA	Biologie physico-chimique
M.	R. LENEL	Biologie animale
M.	F. PROUST	Géologie
M.	A. BASSOMPIERRE	Physique
M.	N. ROBY	Mathématiques
M.	R. GAUFRES	Chimie
M.	J. PARIS	Zoologie
M.	G. BOUGNOT	Physique
M.	P. MOLINO	Mathématiques
M.	J. LEGRAND	Physiologie animale
M.	R. JONARD	Botanique
M.	R. CANO (I.U.T.)	Mesures physiques
M.	J.P. FILLARD (I.U.T. NIMES)	Génie électrique
M.	J.M. MORETTI	Biochimie
M.	J.L. IMBACH	Chimie
M.	H. MATHIEU	E.E.A. Electronique
M.	C. DURANTE	Automatique
M.	L. GIRAL	Chimie organique
M.	M. AMANIEU (Sciences et Techniques)	Hydrologie et mariculture
M.	M. DENIZOT	Biologie végétale
M.	B. BRUN	Chimie physique
M.	J.D. BAYLE	Physiologie animale
M.	G. LECOY (I.U.T.)	Génie électrique

Professeurs associés :

M.	E. AKUTOWICZ	Mathématiques
M.	A. MICALI	Mathématiques
M.	C. VAGO	Biologie animale
M.	L. DAUZIER	Physiologie animale
M.	F. WINTERITZ	Chimie organique
M.	R. SENOUILLET	Economie et gestion
M.	C. MAURIN	Biologie animale

Mme	M. VAN CAMPO	Biologie végétale
M.	P. GALZY	Biochimie
M.	E. VERDIER	Chimie générale
M.	E. SERVAT	Géologie

Maîtres de Conférences :

M.	G. LOUPIAS	Mathématiques
M.	Ch. CASTAING	Mathématiques
M.	R. HAKIM	Mathématiques
Mme	M. HAKIM	Mathématiques
M.	F. HALLE	Biologie végétale
M.	G. MASCHERPA	Chimie
M.	F. LAPSCHER	Mathématiques
M.	J. GARCIA (I.U.T.)	Génie mécanique
M.	L. LASSABATERE (I.U.T.)	Mesures physiques
M.	C. GOUT	Physique
M.	J.P. TRILLES (I.U.T.)	Biologie appliquée
M.	G. BORDURE (I.U.T.)	Génie électrique
M.	Y. PIETRASANTA (E.N.S.I.)	Chimie appliquée
M.	J. CROUZET (Sciences et Techniques)	Biochimie appliquée
M.	A. COMMEYRAS	Chimie organique
M.	J.L. ROBERT (I.U.T. NIMES)	Génie électrique
M.	P. LOUIS	Géophysique appliquée
Mlle	M. LEVY (I.U.T.)	Chimie
M.	J. LAGARRIGUE (I.U.T.)	Biologie appliquée
M.	Cl. DROGUE (Sciences et Techniques)	Hydrogéologie
M.	P. GENESTE (E.N.S.I.)	Chimie physique appliquée
M.	J. CHEFTTEL (Sciences et Techniques)	Biochimie appliquée à l'alimentation
M.	M. AVEROUS (I.U.T. NIMES)	Génie électrique
M.	B. LEMAIRE (Sciences et Techniques)	Mathématiques appliquées Informatique
M.	M. VALADIER	Mathématiques
M.	O. MAISONNEUVE (I.U.T.)	Informatique
M.	P. DELORD	Physique
M.	M. GODRON	Ecologie végétale

- M. P. BESANCON Physiologie de la
nutrition appliquée
à l'alimentation
- M. C. BENOIT Physique

Maîtres de conférences associés :

- M. P. JOUANNA (I.U.T) Génie civil
- M. Y. CORMARY Géologie

Chargés d'enseignement :

- M. M. LEFRANC Mathématiques
- M. Y. ESCOUFFIER (I.U.T.) Informatique
- M. B. FILLIATRE Informatique
- M. Y. CESARI (I.U.T.) Informatique
- M. R. BEN AIM Génie Chimique et
traitement des eaux

Chargé des fonctions de maître de Conférences :

- M. G. SAUMADE (I.U.T.)

Chargé de cours :

- M. J. GUIN (I.P.A.)
- M. Cl. PEROCHON (I.U.T.)
- M. M. MOUTON (I.U.T.)

En m'accueillant dans son Laboratoire, et en dirigeant mon activité de chercheur d'une tutelle aussi libérale qu'efficace, Monsieur le Professeur DELOUPY me faisait l'honneur d'une confiance dont j'espère n'avoir pas démerité. Je suis heureux de pouvoir lui témoigner ici toute la gratitude que je lui en dois.

Je voudrais aussi exprimer toute ma reconnaissance à Melle Le Professeur VERGNOUX pour les encouragements et les conseils dont elle m'a fait bénéficier.

Je dois mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur PICK, qui m'a permis d'améliorer ce manuscrit par ses remarques judicieuses et à Messieurs les Professeurs CECCHI et BENOIT qui ont accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie également les membres du Laboratoire pour leur collaboration sympathique et efficace.

Une importante partie du travail qui fait l'objet de ce mémoire a été effectué en collaboration étroite avec mon collègue et ami A. MONTANER.

Il aurait été dérisoire, après plusieurs années de travail en commun, de vouloir séparer en une dichotomie qui ne pouvait être qu'artificielle les contributions de l'un ou de l'autre à certaines des questions qui seront abordées ci-dessous, et en particulier celles qui concernent les mesures infra-rouge, ou l'utilisation des modèles dynamiques pour ne citer que celles là.

Cette thèse reflète donc le travail d'une équipe à laquelle je me félicite d'avoir appartenu pour le bénéfice que j'en ai tiré aussi bien du point de vue scientifique que du point de vue humain.

I N T R O D U C T I O N

Au point de départ de ces recherches nous nous proposons de préciser les mécanismes responsables des spectres infrarouges des cristaux ioniques. Si nous avons choisi d'étudier les oxydes alcalino terreux, c'est moins pour leur intérêt technologique que pour la simplicité de leur structure qui rend abordable une étude théorique approfondie.

En fait, l'interprétation des résultats obtenus nous a très rapidement amenés à étudier les problèmes de dynamique des réseaux, mais aussi à préciser les méthodes d'analyse des spectres infra-rouge, ce qui nous a conduit à réétudier la propagation des ondes électromagnétiques dans les cristaux ioniques.

Ces phénomènes de propagation font l'objet de la première partie de ce travail. Nous y avons limité le sujet aux cristaux harmoniques non magnétiques.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale que nous avons faite de la constante diélectrique des oxydes de Calcium, Strontium, Baryum.

Enfin un troisième chapitre étudie, par une méthode phénoménologique la dynamique de ces réseaux pour interpréter les résultats expérimentaux disponibles.

Dans ce chapitre nous nous proposons de montrer comment les ondes électromagnétiques se propagent dans les cristaux. Les limitations que nous nous sommes imposées sont de ne garder que les termes linéaires des forces ou des moments par rapport aux déplacements ou aux champs. C'est à dire que c'est une théorie de la constante diélectrique des cristaux harmoniques.

Par contre nous avons essayé de donner à cette étude la plus grande généralité possible en ce qui concerne les structures cristallines étudiées.

Enfin nous avons cherché à préciser le domaine de validité des concepts et des méthodes utilisés, c'est pourquoi nous avons pris comme point de départ les équations de Maxwell microscopiques, pour en déduire les notions macroscopiques.

A - EQUATIONS MACROSCOPIQUES

Nous allons dans ce paragraphe rappeler le passage des équations microscopiques aux équations macroscopiques pour le champ électromagnétique. Il s'agit donc plutôt d'une mise au point.

1°) Equations microscopiques

$$\text{rot } \mathcal{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial h}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\text{div } h = 0 \quad (2)$$

$$\text{rot } h - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = 4\pi p v \quad (3)$$

$$\text{div } \mathcal{E} = 4\pi p \quad (4)$$

$$\text{div } p v + \frac{\partial p}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

Ces équations peuvent être déduites d'équations plus simples faisant appel aux potentiels a et φ :

$$h = \text{rot } a \quad (6)$$

$$\mathcal{E} = -\text{grad } \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial a}{\partial t} \quad (7)$$

$$\frac{1}{c^2} \ddot{a} - \nabla^2 a + \text{grad} \left(\text{div } a + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) = \frac{4\pi}{c} \rho v \quad (8)$$

$$-\nabla^2 \varphi - \frac{1}{c} \text{div} \left(\frac{\partial a}{\partial t} \right) = 4\pi \rho \quad (9)$$

en jauge de Coulomb ce système devient

$$\frac{1}{c^2} \ddot{a} - \nabla^2 a + \frac{1}{c} \text{grad} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) = \frac{4\pi}{c} \rho v \quad (10)$$

$$-\nabla^2 \varphi = 4\pi \rho \quad (11)$$

2°) Equations macroscopiques

A partir de chacune des grandeurs microscopiques, $\mathcal{E}$, h , ρ , nous définissons une grandeur macroscopique en prenant la moyenne sur un volume Δv grand par rapport aux dimensions atomiques, mais petit par rapport à la longueur d'onde des vibrations électromagnétiques

$$E = \bar{\mathcal{E}} = \frac{1}{\Delta v} \int_{\Delta v} \mathcal{E} dv \quad B = \bar{h} = \frac{1}{\Delta v} \int_{\Delta v} h dv$$

Nous pouvons écrire (voir Appendice I) un système d'équations pour les variables macroscopiques ainsi définies. Ce système s'écrit :

$$\text{div} (E + 4\pi P) = \rho_{\text{ext}} \quad (12)$$

$$\text{rot} (B - 4\pi M) = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (E + 4\pi P) + \frac{4\pi}{c} (\rho v)_{\text{ext}} \quad (13)$$

$$\text{div } B = 0 \quad (14)$$

$$\text{rot } E + \frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} = 0 \quad (15)$$

$$\operatorname{div} (Pv)_{\text{ext}} + \frac{\partial P_{\text{ext}}}{\partial t} = 0 \quad (16)$$

Les relations entre P et E ou entre M et B dépendent essentiellement du solide étudié. Nous supposons dans la suite que $M = 0$, c'est à dire que nous négligeons la susceptibilité magnétique du milieu $\dagger$. Nous supposons aussi qu'il n'y a pas de charges sur le diélectrique.

Les équations (12) (15) peuvent être aussi déduites d'équations plus simples faisant intervenir les potentiels $A = \bar{a}$, $\Phi = \bar{\varphi}$

Les équations d'évolution de A et Φ sont alors, en jauge de Coulomb

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} - \nabla^2 A = \frac{4\pi}{c} \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{1}{c} \operatorname{grad} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right) \quad (17)$$

$$\nabla^2 \Phi = 4\pi \operatorname{div} P \quad (18)$$

Cherchons des solutions de ce système sous forme d'ondes planes. Pour cela, il est commode de séparer P en une somme de deux vecteurs parallèles et perpendiculaires à la direction de propagation, c'est à dire en deux vecteurs dont le rotationnel et la divergence sont nuls respectivement :

$$P = P_{\perp} + P_{\parallel} \quad \begin{aligned} \operatorname{div} P &= \operatorname{div} P_{\parallel} \\ \operatorname{rot} P &= \operatorname{rot} P_{\perp} \end{aligned}$$

On a donc $\operatorname{div} (4\pi P_{\parallel} - \operatorname{grad} \Phi) = 0$

et d'autre part $\operatorname{rot} (4\pi P_{\parallel} - \operatorname{grad} \Phi) = 0$

le vecteur $4\pi P_{\parallel} - \operatorname{grad} \Phi$ ayant un rotationnel et une divergence nulle est donc constant dans tout l'espace occupé par le diélectrique et le système (17), (18) peut s'écrire :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} - \nabla^2 A = \frac{4\pi}{c} \frac{\partial P_{\perp}}{\partial t} \quad (19)$$

$$\operatorname{grad} \Phi = 4\pi P_{\parallel} \quad (20)$$

$\dagger$ C.F. Landau-Lifshitz - Electrodynamique des milieux continus

Ce système d'équations a pour solution la superposition d'une solution particulière et d'une solution du système homogène associé, représentant le système d'onde provenant de l'extérieur ou rayonné par le diélectrique.

Il peut être considéré comme un système décrivant les oscillations du champ sous l'effet de la polarisation, mais en réalité la polarisation n'est pas indépendante du champ, et pour résoudre les équations (19) et (20) il faut connaître la liaison entre champ et polarisation.

D'un point de vue macroscopique, cette relation peut souvent s'écrire sous la forme d'une dépendance linéaire $P = \chi E$ où $\chi = \chi(\omega)$ est la susceptibilité diélectrique du système représenté en général par un tenseur d'ordre 2.

Les équations (19) et (20) deviennent particulièrement simples lorsque χ est un scalaire, en effet, les composantes transverses et longitudinales du champ sont simplement

$$P_{||} = - \chi \operatorname{grad} \Phi$$

$$P_{\perp} = - \frac{\chi}{c} \frac{\partial A}{\partial t}$$

Les équations (19) et (20) sont alors décomptées et deviennent

$$\frac{1+4\pi\chi}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} - \nabla^2 A = 0 \quad (21)$$

$$(1+4\pi\chi) \operatorname{grad} \Phi = 0 \quad (22)$$

dont les solutions sont pour E des ondes purement transverses de vitesse de phase

$c / \sqrt{1+4\pi\chi}$ ou un champs purement longitudinal dérivant d'un potentiel lorsque $1+4\pi\chi$ est nul.

Remarquons qu'il existe d'autres solutions des équations (17), (18) que les solutions en ondes planes. En particulier les solutions statiques (ou quasi statiques) :

$$\nabla^2 \Phi = 4\pi \operatorname{div} P$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 0$$

$$\nabla^2 A = 0$$

Les solutions en ondes planes sont les solutions intéressant les mesures optiques, et les solutions quasi statiques concernent les mesures usuelles des susceptibilités diélectriques (en utilisant un condensateur à diélectrique par exemple).

3 - EQUATIONS COUPLEES DU RAYONNEMENT ET DES VIBRATIONS POUR UN DIELECTRIQUE

Nous allons maintenant compléter le système d'équations de propagation du champ, pour un diélectrique ionique, par l'expression de la polarisation et des forces exercées sur les ions.

Les deux premières parties ont pour objet d'établir, puis de résoudre ce système d'équations.

Dans la troisième, nous donnons une autre méthode d'expression de la polarisation qui conduit à un système d'équations analogue, enfin, nous comparerons ces deux méthodes dans la 4° partie.

1°) La méthode du champ moyen

Nous voulons établir le lien entre la polarisation, le champ et les déplacements des atomes, pour un diélectrique ionique. Du point de vue microscopique, la polarisation à deux origines :

- la polarisation de chaque ion
- Les moments dipolaires créés en chaque site par le déplacement des ions.

En fait cette interprétation est déjà un modèle, elle consiste à dire que la polarisation peut être mise sous la forme d'une somme de termes correspondant à chaque site.

$$P = \frac{1}{V} \sum_i P_i$$

où V est le volume du diélectrique

Le deuxième terme traduit deux sortes d'effets : tout d'abord le moment dipolaire créé par le déplacement d'une charge, ensuite le moment provenant de la "déformation" d'un ion lorsqu'il se déplace par rapport à ses voisins. Ce dernier phénomène provient en partie des modifications du champ microscopique que nous analyserons ci-dessous, mais il existe d'autres forces que les forces électrostatiques qui y contribuent. Comme nous ne cherchons pas ici à analyser l'origine des déformations, mais simplement à établir leur dépendance vis à vis des variables, il nous suffit de savoir que ces forces sont à faibles rayons d'actions et peuvent donc s'exprimer à l'aide des déplacements des atomes voisins.

Le premier terme, lui, fait intervenir la polarisabilité et le champ microscopique. Il est bien évident que le champ microscopique varie très rapidement dans l'espace, et à l'intérieur même d'un ion. Toutefois son effet peut être séparé en trois contributions (voir appendice II).

- Le moment dipolaire dans la position d'équilibre
- le moment du champ transverse moyen
- la contribution provenant des déplacements des atomes voisins.

Ceci nous permet d'écrire le moment dipolaire sous la forme :

$$P_i = P_{i0} + \int_i(E) + \sum_j g_{ij}(u_j)$$

La somme étant étendue aux seuls atomes proches, l'atome i étant inclus.

P_{i0} représente le moment dipolaire d'un ion dans la position d'équilibre et en l'absence de champ extérieur. Il n'est pas nul en général, même pour un cristal qui n'est pas pyroélectrique, par contre $\sum_i P_{i0}$ n'est différent de zéro que pour les cristaux pyroélectriques.

Dans la suite nous ne tiendrons pas compte de ce terme qui est en général compensé par des charges de surface. D'autre part nous ne garderons dans P_i que les termes linéaires par rapport au champ et aux déplacements de façon à écrire :

$$P_{ix} = \sum_y \beta_{xy} E_y + \sum_{jy} Z_{xy} u_j$$

$$\text{soit } P = \frac{1}{v} \sum_i P_i = \beta E + \frac{1}{v} \sum_j Z_j u_j \quad (23)$$

où on a posé

$$\beta = \sum_i \frac{\beta_{ix}}{v}$$

$$Z_j = \sum_i Z_{ixj}$$

Remarque :

Il n'est pas possible de donner aux coefficients β_i et Z_i le sens de quantités qui caractérisent l'ion i .

On peut toutefois chercher à utiliser des coefficients caractéristiques des ions et nous reviendrons sur cette idée.

Un raisonnement analogue à celui qui vient d'être fait pour P nous permet d'écrire la force s'exerçant sur un atome sous la forme :

$$m_i \ddot{u}_i = Q_i E + \sum_j C_{ij} u_j \quad (24)$$

où la somme est étendue au voisinage de l'ion i seulement, et où on n'a gardé que les termes linéaires par rapport au champ et aux déplacements.

2° Résolution du système d'équations couplées

L'ensemble des variables décrivant les vibrations et le rayonnement sont déterminées par le système

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} - \nabla^2 A = \frac{4\pi}{c} \frac{\partial P_{\perp}}{\partial t}$$

$$E = -4\pi P_{\parallel} - \frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t}$$

$$P = \beta E + \frac{1}{v} \sum_J Z_J u_J$$

$$m_x \ddot{u}_x = Q_x E + \sum_J C_{xJ} u_J$$

Nous cherchons des solutions sous forme d'ondes planes c'est à dire

$$P = P_0 e^{J(\gamma r - \omega t)}, \quad E = E_0 e^{J(\gamma r - \omega t)}$$

$$u_x = u_{x\kappa} = \frac{1}{\sqrt{N m_{\kappa}}} q \vec{e}_{\kappa} e^{J(\gamma r_{\kappa} - \omega t)}$$

- les indices l et κ représentent respectivement la maille et l'atome dans la maille
- $\vec{e}_{\kappa}$ est un vecteur de polarisation et $\sum_{\kappa} |\vec{e}_{\kappa}|^2 = 1$
- q est l'amplitude du mode.

Le système s'écrit alors :

$$\left(\gamma^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) A_0 = -(\gamma \omega) \frac{4\pi}{c} P_{0\perp} \quad (27)$$

$$E_0 = -4\pi P_{0\parallel} + \frac{\gamma \omega}{c} A_0 \quad (28)$$

$$P_0 = \beta E_0 + q \frac{\sqrt{N}}{N} \sum_{\kappa} \frac{Z_{\kappa} \vec{e}_{\kappa}}{\sqrt{m_{\kappa}}} \quad (29)$$

$$-\omega^2 q \vec{e}_{\kappa} = \sqrt{\frac{N}{m_{\kappa}}} Q_{\kappa} E_0 - \sum_{\kappa'} q \Phi_{\kappa\kappa'} \vec{e}_{\kappa'} \quad (30)$$

où l'on a posé

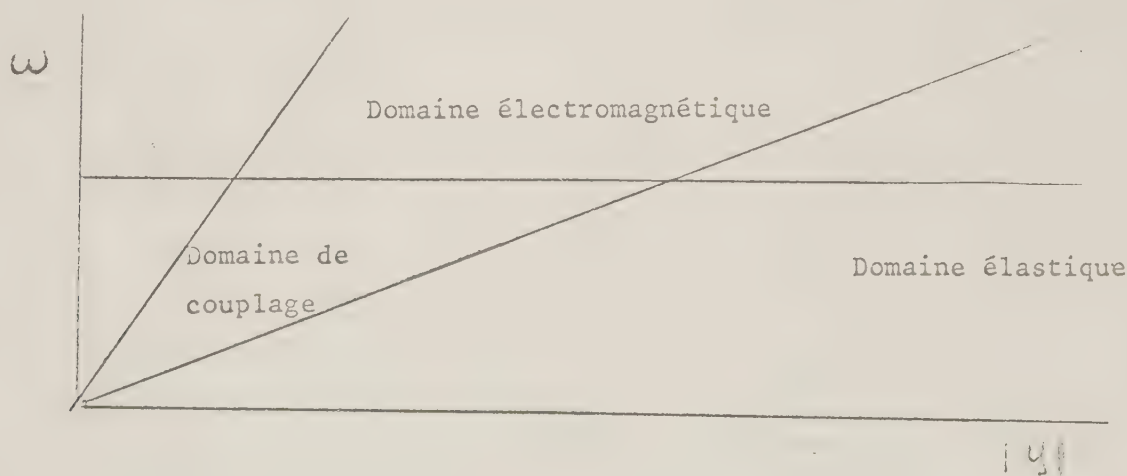
$$\Phi_{\kappa\kappa'} = - \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa} m_{\kappa'}}} \sum_{\ell} C_{\kappa\kappa'}^{\ell\ell'} e^{i\gamma(\ell_{\kappa'} - \ell_{\kappa})}$$

et où on a tenu compte du fait que Z_{κ}, Q_{κ} ne dépendent pas de la maille, et que l'on peut négliger les termes de phase dans la somme du membre de droite de l'équation donnant P_0

Le système (27) - (30) est un système d'équations couplées pour les variables A, q , et $\vec{e}_{\kappa}$. Toutefois le couplage disparaît dans les deux cas suivants

si $\frac{\omega^2}{c^2 \gamma^2} = n^{-2}$ est très différent de 1 l'équation (27) montre que A_0 est alors nul.

si ω est très différent des fréquences propres de la matrice Φ (fréquences de phonons,) et c'est alors q qui est nul.



Les différents domaines sont indiqués sur la figure ci-dessus et nous allons étudier tout d'abord ces deux limites:

Limite électromagnétique

Le système d'équations se réduit alors à

$$P_0 = \beta E_0$$

$$-E_0 = -4\pi P_{0\parallel} + \frac{j\omega}{c} A_0$$

$$\left(y^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) A_0 = -j\omega \frac{4\pi}{c} P_{0\perp}$$

Nous désignerons dans la suite par Y le projecteur sur le vecteur y

$$Y_{\alpha\beta} = \frac{y_\alpha y_\beta}{|y|^2}$$

nous écrirons ainsi

$$P_{0\parallel} = Y P_0$$

$$P_{0\perp} = (I - Y) P_0$$

En éliminant P_0 et E_0 nous obtenons l'équation de propagation pour A_0

$$\left(y^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) A_0 = 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} (I - Y) (I + 4\pi\beta Y)^{-1} \beta A_0$$

qui peut s'écrire

$$\left[y^2 - \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{\omega^2}{c^2} (I - Y) (I + 4\pi\beta Y)^{-1} 4\pi\beta\right] (I - Y) A_0 = 0$$

qui est l'équation de propagation du potentiel vecteur d'une onde électromagnétique dans un milieu transparent.

Cette équation détermine la composante transverse du champ.

La composante longitudinale étant déterminée par la condition

$$Y (I + 4\pi\beta Y) E_0 = 0$$

Les solutions obtenues dépendent de la direction y par l'intermédiaire de Y , et de son module par l'intermédiaire de y^2/ω^2 . C'est à dire que le modèle étudié ne présente pas de dispersion dans le domaine électromagnétique, ce qui provient du fait que nous avons supposé β indépendant de la fréquence. Cette hypothèse est exactement celle de l'approximation adiabatique.

Limite élastique

Le champ est cette fois purement longitudinal et les équations du système sont uniquement déterminées par (28), (29), (30) avec $A_0 = 0$.

En éliminant P_0 entre 28 et 29 on trouve

$$E_0 = - \frac{9 \sqrt{N}}{N} 4\pi Y (I + 4\pi \beta Y)^{-1} \sum_{\kappa} \frac{Z_{\kappa}}{\sqrt{m_{\kappa}}} \vec{e}_{\kappa} \quad (31)$$

et l'équation des ondes élastiques pures s'obtient en reportant cette expression du champ dans (30)

On obtient alors :

$$-\omega^2 \vec{e}_{\kappa} = \sum_{\kappa'} \left[-\Phi_{\kappa\kappa'} - \frac{N Q_{\kappa} 4\pi Y (I + 4\pi \beta Y)^{-1} Z_{\kappa'}}{\sqrt{m_{\kappa} m_{\kappa'}}} \right] \vec{e}_{\kappa'} \quad (32)$$

Le système d'équations (32) est un système linéaire et homogène pour les composantes des vecteurs $\vec{e}_{\kappa}$ et l'équation séculaire correspondante détermine les fréquences ω_{κ} .

La nécessité pour les fréquences d'être réelles suppose que la matrice correspondante soit hermitique. Comme $Y [Y + 4\pi \beta Y]^{-1}$ est hermitique pourvu que β le soit, il faut que $Q_{\kappa} = \tilde{Z}_{\kappa}$, $\Phi_{\kappa\kappa'} = \tilde{\Phi}_{\kappa'\kappa}$

Remarque : La condition $Q_{\kappa} = \tilde{Z}_{\kappa}$ permet d'écrire l'énergie potentielle du cristal sous la forme de l'intégrale d'une densité d

$$-2d = E \beta E + 2 \sum_{\kappa} E Z_{\kappa} u_{\kappa} - \sum_{\kappa\kappa'} \sqrt{m_{\kappa} m_{\kappa'}} u_{\kappa} \Phi_{\kappa\kappa'} u_{\kappa'}$$

où les deux sommes sont étendues à tous les ions contenus dans la maille.

On a bien en effet :

$$P = - \frac{\partial d}{\partial E}$$

$$F_{\kappa} = - \frac{\partial d}{\partial u_{\kappa}}$$

Les fréquences propres des modes élastiques, ainsi que les vecteurs $\vec{e}_{\kappa}$

correspondants dépendent de y à la fois par sa direction (par l'intermédiaire de Y) et par son module (par l'intermédiaire de Φ).

Si l'on cherche la limite pour $|y| \rightarrow 0$ des fréquences définies par (32) on trouve deux types de comportement différents†

Trois valeurs propres tendent vers zéro comme $|y|^2$, ce sont les fréquences acoustiques. Ceci résulte de l'invariance par translation du réseau non déformé. Les vecteurs de polarisation correspondant sont de la forme $e_{\kappa\alpha} = e_\alpha$ pour les trois modes $\alpha = 1, 2, 3$. Nous ne tiendrons pas compte de ces mouvements dans la suite.

Les autres fréquences tendent vers des limites, et pour $|y| \ll \frac{1}{a}$ elles ne dépendent que de la direction de y et non de son module. C'est celles que l'on observe en effet Raman.

Dans la zone de couplage $|y| \sim \frac{\omega}{c}$ est beaucoup plus petit que $1/a$. Nous pouvons donc dans cette région négliger la dépendance de Φ par rapport à $|y|$. D'autre part nous prendrons comme base des déplacements des atomes les vecteurs $\vec{e}_{\kappa r}$ solutions de l'équation (32).

Domaine de couplage

Posons donc

$$q \vec{e}_\kappa = \sum_r q_r \vec{e}_{\kappa r}$$

et éliminons P_0 et E_0 des équations (27) - (30). En utilisant le fait que les vecteurs $\vec{e}_{\kappa r}$ forment une base orthonormée

$$\sum_\kappa \vec{e}_{\kappa r} \cdot \vec{e}_{\kappa r'}^* = \delta_{rr'}$$

on trouve le système suivant pour les variables q_r et $A'_0 = A_0 \sqrt{\frac{v}{4\pi c^2}}$

$$(I - Y) [c^2 y^2 - \omega^2 - \omega^2 (I + 4\pi\beta Y)^{-1} 4\pi\beta] (I - Y) A'_0 + \\ + \sum_{\kappa r} i\omega \sqrt{\frac{4\pi N}{v}} q_r (I - Y) (I + 4\pi\beta Y)^{-1} \frac{z_\kappa}{\sqrt{m_\kappa}} \vec{e}_{\kappa r} = 0 \quad (33)$$

$$\sum_\kappa (-i\omega) \sqrt{\frac{4\pi N}{v}} \vec{e}_{\kappa r}^* \frac{q_\kappa}{\sqrt{m_\kappa}} (I + 4\pi\beta Y)^{-1} (I - Y) A'_0 + \\ + (\omega_r^2 - \omega^2) q_r = 0 \quad (34)$$

† M. Born et K. Huang - Loc. Cit.

Ce système homogène admet des solutions pourvu que son déterminant soit nul, ce qui nous donne les valeurs de ω^2 pour y donné. Nous allons maintenant étudier plus en détail ces solutions, c'est à dire la forme des courbes de dispersion.

Ce problème a déjà fait l'objet de nombreux travaux†.

Nous voulons surtout ici donner les résultats indépendants de la symétrie du réseau, et valables, en particulier, pour les cristaux biaxes.

Etude des solutions de (33), (34)

Il est commode pour étudier ce système de $3y-1$ équations (où Q est le nombre d'atomes par maille) d'exprimer A'_0 dans le système de coordonnées défini par les vecteurs propres du domaine purement électromagnétique. Dans ce système, les deux équations (33), s'écrivent en appelant a' et a'' les composantes de A'_0 ††

$$\begin{aligned} (c^2 y^2 - n'^2 \omega^2) a' + \sum_r (j\omega) M'_r q_r &= 0 \\ (c^2 y^2 - n''^2 \omega^2) a'' + \sum_r (j\omega) M''_r q_r &= 0 \end{aligned}$$

où n'_ω et n''_ω sont les indices pour les radiations purement électromagnétiques se propageant dans la direction y et M' et M'' les projections sur les directions propres correspondantes de A , des moments électriques associés aux vibrations du réseau.

$$M_r = \sum_k \sqrt{\frac{4\pi N}{N}} (I - Y) (I + 4\pi\beta Y)^{-1} \frac{Z_k}{\sqrt{m_k}} \vec{e}_{k_r}$$

Les équations (34) s'écrivent avec ces notations :

$$-j\omega (M'^*_r a' + M''^*_r a'') + (\omega_r^2 - \omega^2) q_r = 0$$

† W. Cochran Zeit f. Krist. 112, 465 (1959)

W. Cochran, R.A. Gowley, J. Phys. Chem. Sol. 23, 477 (1962)

R. Loudon, Adv. in Phys. 13, 423 (1964)

L. Merten ; Z. Naturf. A, 15, 47 (1961) et 22, 359 (1968)

L. Merten, G. Lamprecht ; Phys. Stat. Sol. 35, 353 (1969)

R.M. Pick ; Adv. in Phys. 19, 79, 269 (1970)

†† La projection de (33) sur y est identiquement nulle puisque les 2 membres de (33) sont transverses.

Le déterminant de ce système s'écrit :

$$\begin{aligned} \text{Det} = & c^4 y^4 \prod_r (\omega_r^2 - \omega^2) - c^2 y^2 \prod_r (\omega_r^2 - \omega^2) [n_n'^2 + n_n''^2 + \\ & + \sum_r \frac{|M_r'|^2 + |M_r''|^2}{(\omega_r^2 - \omega^2)}] + \omega^4 \prod_r (\omega_r^2 - \omega^2) [n_n'^2 n_n''^2 - \\ & - \sum_r \frac{|M_r'|^2 n_n''^2 + |M_r''|^2 n_n'^2}{\omega_r^2 - \omega^2} + \sum_{r \neq r'} \frac{|M_r'|^2 |M_{r'}|^2 - M_r' M_{r'}^{''*} M_{r'}' M_{r'}''}{(\omega_r^2 - \omega^2)(\omega_{r'}^2 - \omega^2)}] \end{aligned}$$

et l'équation

$$\text{Det} = 0 \quad (35)$$

donne pour chaque valeur de y , 3 g + 1 fréquences qui constituent les courbes de dispersion du cristal étudié pour la direction correspondante de y . (l'existence de racine réelle est une condition de stabilité du cristal).

Cette équation peut aussi être considérée, pour ω donné comme l'équation définissant y c'est à dire l'indice du cristal.

D'une façon générale, les fréquences dépendent de y^2 , et ne sont pas égales à leurs valeurs limites ω_r^2 . Toutefois pour les vibrations, vérifiant $|M_r'|^2 = |M_r''|^2 = 0$ c'est à dire les vibrations inactives en infrarouge, ω_r^2 est solution de (35) pour toute valeur de y^2 . La branche correspondante dans le graphique $\omega = \omega_{(y)}$ est une droite horizontale.

Au voisinage d'une fréquence ω_r correspondant à une fréquence active en infrarouge, l'équation (35) s'écrit en ne gardant que les termes en $\frac{1}{\omega_r^2 - \omega^2}$ dans les sommes.

$$c^4 y^4 (\omega_r^2 - \omega^2) - c^2 y^2 \omega^2 (|M_r'|^2 + |M_r''|^2) + C = 0$$

ou C est une fonction continue de ω au voisinage de ω_r .

Cette équation, du second degré en y^2 , a deux racines, et suivant le signe de ces racines nous avons une bande interdite ou une bande permise. On voit que comme le coefficient de y^2 est négatif, y^2 TEND VERS $+\infty$ pour $\omega < \omega_r$ et vers $-\infty$ pour $\omega > \omega_r$. C'est à dire que la droite $\omega = \omega_r$ est asymptote de la fonction $\omega = \omega_{(y)}$ et que la fonction est en dessous de son asymptote. Pour $\omega > \omega_r$ nous avons une bande interdite.

Le signe de l'autre racine est déterminé par le signe de C et il ne change pas au voisinage de .

Examinons maintenant ce qui se passe au voisinage de $y = 0$. L'équation (35) admet alors comme racines les zéros du polynôme constituant le terme indépendant de y^2 du déterminant, soit au total $3g + 2$ racines avec 0 comme racine double. (cette racine double est différente de la racine double correspondant à la solution acoustique qui a déjà été considérée).

Les $3(g+1)$ racines non nulles $\omega_{o_i}^2$ nous permettent de réécrire l'équation (35) sous la forme :

$$c^4 y^4 \prod_r (\omega_r^2 - \omega^2) - c^2 y^2 \omega^2 \prod_r (\omega_r^2 - \omega^2) [n_o'^2 + n_o''^2 + \sum_r \frac{|M_r'|^2 + |M_r''|^2}{\omega_r^2 - \omega^2}] + \omega^4 n_o'^2 n_o''^2 \prod_i (\omega_{o_i}^2 - \omega^2) = 0 \quad (36)$$

Nous pouvons maintenant utiliser (36) pour chercher le rapport $\frac{c^2 y^2}{\omega^2}$ correspondant à la racine double 0. En divisant (36) par ω^4 et en faisant tendre ω vers 0, on obtient une équation du second degré pour $\frac{c^2 y^2}{\omega^2}$ dont les deux racines $n_o'^2$ et $n_o''^2$ vérifient :

$$\frac{n_o'^2 n_o''^2}{n_o'^2 n_o''^2} = \frac{\prod_i \omega_{o_i}^2}{\prod_r \omega_r^2} \quad (37)$$

$$n_o'^2 + n_o''^2 = n_o'^2 + n_o''^2 + \sum_r \frac{|M_r'|^2 + |M_r''|^2}{\omega_r^2} \quad (38)$$

La relation (37) est une généralisation de la relation de L.S.T.[†] et la relation (38) une généralisation de la relation de Szigeti^{††}.

Remarquons aussi que pour $\omega = \omega_{o_i}$ le produit des racines de (36) considéré comme une équation en y^2 , change de signe. C'est à dire que ω_{o_i} est limite d'une bande interdite pour un des modes.

† R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller, Phys. Rev. 59, 673 (1941)

†† B. Szigeti, Proc. Roy. Soc. A 204, 51 (1950)

3° La méthode du champ local :

Il est possible de construire un modèle, plus simple du point de vue physique, pour relier la polarisation et le champ. Il consiste à admettre que le moment μ_i sur un ion est fonction d'une part du champ microscopique $\mathcal{E}_i$ au centre de cet ion, et d'autre part des déplacements relatifs des plus proches voisins, c'est à dire que l'on écrira :

$$\mu_i = \alpha_i \mathcal{E}_i + \sum_{j \neq i} Z_{ij} (u_j - u_i) \quad (39)$$

L'intérêt de cette relation est que l'on peut espérer que les coefficients α_i caractérisent les ions, indépendamment du cristal où ils se trouvent, par conséquent ils peuvent être déterminés a priori et ils sont scalaires.

Les matrices réelles Z_{ij} décrivent les déformations subies par les ions dans leurs déplacements relatifs et seraient nulles dans un modèle d'ions rigides. En, tout état de cause le développement (39) est limité aux voisins immédiats de l'ion i .

L'expression (39) donne le moment dipolaire de l'ion en son centre. Le moment dipolaire sur le site, P_i s'en déduit simplement si l'on connaît la charge totale q_i de l'ion correspondant

$$P_i = \alpha_i \mathcal{E}_i + q_i u_i + \sum_{j \neq i} Z_{ij} (u_j - u_i) \quad (40)$$

Le cristal étant électriquement neutre on a $\sum_i q_i = 0$

Remarque : (Contrairement à Z_{ij} qui est une matrice q_i est un scalaire).

Il reste à calculer, pour utiliser l'expression (40), le champ microscopique $\mathcal{E}_i$ au centre d'un ion. Ce calcul a été fait par Ewald + qui donne le résultat suivant :

Si chaque site $(\frac{m}{k})$ est occupé par un dipole $P_{\frac{m}{k}}$ de la forme

$$P_{\frac{m}{k}} = P_{\frac{o}{k}} e^{jY r_{\frac{m}{k}}}$$

le champ résultant sur un site est

$$\mathcal{E}_{\frac{m}{k}(\text{site})} = e^{jY r_{\frac{m}{k}}} (E_0 + \sum_{k'} K_{\frac{k}{k'}(Y)} P_{\frac{o}{k'}}) \quad (41)$$

Le terme contenant E_0 représente le champ macroscopique créée par les dipôles :

$$E_0 = - \frac{4\pi}{v_s} \sum_k P_{\frac{o}{k}} //$$

et les matrices $K_{\frac{k}{k'}(Y)}$ sont symétriques et sont des fonctions régulières de y vérifiant les propriétés

$$K_{\kappa\kappa'}^{(y)} = \widetilde{K}_{\kappa\kappa'}^{(y)} = K_{\kappa'\kappa}^{(-y)}$$

Elles ne dépendent que du réseau cristallin envisagé, et peuvent être calculées sous forme d'une double série dans le réseau direct et le réseau réciproque.

(Si le système est soumis à d'autres sources de champ que les dipôles, l'expression (41) reste correcte, en jauge de Coulomb, pourvu que l'on rajoute les contributions aux champs de ces autres sources).

Si nous voulons maintenant calculer le champ au centre d'un ion i lorsque le réseau est déformé par une onde donnant à chaque ion J le déplacement U_J il nous suffit d'utiliser l'expression (41) en considérant le réseau déformé par les déplacements $U_J - U_i$ créant en chaque site les dipôles déterminés par l'expression (40).

Calculons par exemple le champ au centre de l'ion m_i pour une onde plane de déplacement

$$U_n = U_0 e^{iYr_n}$$

nous avons alors sur chaque site n les dipôles

$$\begin{aligned} P_n &= \alpha_n \varepsilon_n + q_n (U_n - U_m) + \sum_{n' \neq n} Z_{nn'} (U_{n'} - U_n) \\ &= \left[\alpha_n \varepsilon_0 + \left(q_n - \sum_{n' \neq n} Z_{nn'} \right) U_0 + \sum_{n' \neq n} Z_{nn'} U_0 e^{iY(r_{n'} - r_n)} \right] e^{iYr_n} - \\ &\quad - q_n U_0 e^{iYr_m} \end{aligned} \quad (42)$$

Le symbole $\sum'$ indiquant qu'il faut exclure de la somme le terme n .

Les dipôles P_n ainsi déterminés, sont les sommes des dipôles engendrés par deux ondes, l'une de vecteur d'onde y , l'autre, de vecteur d'onde nul distribuant sur le site k , le moment $-q_k U_0 e^{iYr_k}$

Le champ ε_m est donc la somme de deux termes de la forme (41), toutefois le champ macroscopique créé par la deuxième onde est nul en vertu de la

neutralité électrique du cristal.

On trouve ainsi :

$$\begin{aligned} \varepsilon_m = e^{jYr_m} \left[E_0 + \sum_{\kappa} K_{\kappa} \left(\alpha_{\kappa} \varepsilon_{\kappa} + \left(q_{\kappa} - \sum_{\kappa'} Z_{\kappa\kappa'} \right) U_{\kappa} \right) + \right. \\ \left. + \sum_{\kappa'} Z_{\kappa\kappa'} e^{jY(r_{\kappa'} - r_{\kappa})} U_{\kappa'} \right] - \sum_{\kappa} K_{\kappa} q_{\kappa} U_{\kappa} e^{jYr_m} \end{aligned}$$

expression que nous pouvons réécrire sous la forme :

$$\varepsilon_0 = E_0 + \sum_{\kappa} K_{\kappa} \alpha_{\kappa} \varepsilon_{\kappa} + \sum_{\kappa\kappa'} \left[K_{\kappa\kappa'} S_{\kappa\kappa'} - K_{\kappa\kappa'} q_{\kappa} S_{\kappa\kappa'} \right] U_{\kappa'} \quad (43)$$

où on a posé

$$\begin{aligned} S_{\kappa\kappa'} = \sum_{n'} Z_{\kappa\kappa'} e^{jY(r_{n'} - r_{\kappa})} \quad (\kappa \neq \kappa') \\ S_{\kappa\kappa} = q_{\kappa} - \sum_{n'} Z_{\kappa\kappa'} + \sum_{n' \neq n} Z_{\kappa\kappa'} e^{jY(r_{n'} - r_{\kappa})} \end{aligned}$$

Cette expression permet de déterminer les quantités ε_{κ} comme solution d'un système linéaire. Pour résoudre ce système introduisons les matrices $R_{\kappa\kappa'}$ définies par

$$\sum_{\kappa'} R_{\kappa\kappa'} \left[I \delta_{\kappa'\kappa''} - K_{\kappa'\kappa''} \alpha_{\kappa''} \right] = I \delta_{\kappa\kappa''}$$

en multipliant les deux membres de (43) par $R_{\kappa\kappa'}$ et en sommant sur i , on trouve, après un changement de nom des indices

$$\varepsilon_0 = \sum_{\kappa} R_{\kappa} E_0 + \sum_{\kappa\kappa'\kappa''} R_{\kappa\kappa'} \left[K_{\kappa\kappa'} S_{\kappa'\kappa''} - K_{\kappa\kappa'} q_{\kappa'} S_{\kappa\kappa''} \right] U_{\kappa''} \quad (44)$$

Il suffit maintenant pour calculer les moments dipolaires en chaque site de reporter cette expression du champ microscopique dans l'expression (40) qui s'écrit avec les nouvelles notations

On trouve ainsi

$$\begin{aligned}
 P_i &= \alpha_i E_i + \sum_{\kappa} S_{i\kappa}^{(y)} U_{\kappa}^0 \\
 P_i &= \sum_{\kappa} \alpha_i R_{i\kappa}^{(y)} E_0 + \sum_{\kappa} S_{i\kappa}^{(y)} U_{\kappa}^0 + \\
 &+ \sum_{\kappa \kappa' \kappa''} \alpha_i R_{i\kappa}^{(y)} \left[K_{\kappa \kappa'}^{(y)} S_{\kappa' \kappa''}^{(y)} - K_{\kappa \kappa'}^{(0)} q_{\kappa'} \delta_{\kappa \kappa''} \right] U_{\kappa''}^0
 \end{aligned} \quad (44)$$

Cette expression linéaire par rapport au champ E_0 et aux déplacements, a la même forme que l'expression (23), mais les quantités qui s'y trouvent dépendent de y .

Toutefois toutes les matrices dépendant de y sont régulières à l'origine, et l'expression (44) a une limite, lorsque $y \rightarrow 0$ qui peut être identifiée avec l'expression (23), et tous les résultats qui se déduisent de (23) peuvent être déduits de la même façon (44).

4° Comparaison des deux méthodes :

Les deux méthodes que nous venons de voir peuvent être comparées sous divers points de vue.

Du point de vue de la validité, la méthode du champ microscopique est moins sûre, puisqu'il n'y a aucune raison d'admettre que la polarisation d'un ion ne dépend que du champ en son centre. C'est à dire qu'il n'est pas évident a priori que les quantités α_i ne dépendent pas de l'environnement de l'ion dans le cristal.

Ce résultat est pourtant assez bien vérifié pour certains composés [†] et peut être mis en évidence de la façon suivante :

Pour des cristaux ayant eu chaque site une symétrie au moins tétraédrique ($4A_3 3A_2$) les matrices $K_{(0)}^{(y)}$ sont simples et valent $\frac{4\pi}{3v_a} I$, où I est la matrice 3 x 3 unité et v_a le volume de la maille. La matrice $\sum_{\kappa} R_{i\kappa}$ est alors simple aussi et vaut

$$\frac{1}{1 - \frac{4\pi}{3v_a} \sum_J \alpha_J} I$$

[†] J.R. Tessman, A.H. Kahn, W. Shockley, Phys. Rev. 92, 890 (1953)

La relation (44), donne donc pour la polarisation en l'absence de déplacement :

$$P = \frac{1}{v_a} \sum_{\alpha} \alpha_i R_{i\alpha} E_0 = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E_0.$$

ϵ qui pour ces cristaux est scalaire, vérifie alors la relation de Lorentz

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3 v_a} \sum_i \alpha_i$$

Cette propriété d'additivité de la quantité $v_a \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ est

assez bien vérifiée pour beaucoup de composés de structure simple et il est possible d'en déduire les quantités α_i .

Si nous cherchons maintenant pour quel type d'onde les modèles macroscopiques ont un sens, il faut se rappeler que le champ macroscopique (et la polarisation) ne sont définies que comme des moyennes sur des volumes grands par rapport aux distances interatomiques.

Ceci entraîne que le modèle du champ macroscopique n'a de sens que pour des ondes de longueur d'onde beaucoup plus grandes que la maille du réseau. Cette condition n'est pas nécessaire du tout pour le modèle microscopique, et même le champ que nous avons noté E_0 a un sens microscopique, la limite de E_0 pour les grandes longueurs d'onde étant le champ macroscopique.

En définitive, si l'on s'intéresse à des problèmes d'interaction entre un cristal et un rayonnement extérieur de grande longueur d'onde, les deux modèles sont corrects tous les deux et doivent donner les mêmes résultats. Par contre, seul le modèle microscopique peut permettre de résoudre les problèmes de dynamique du réseau pour tout point de la zone de Brillouin.

En même temps d'ailleurs, le modèle microscopique est un modèle de force pour les interactions coulombienne dans le cristal : il met en jeu deux types de forces sur chaque ion :

- la force provenant de l'énergie de chaque ion dans le champ microscopique. Cette force contient en réalité deux termes, la force due au champ sur la charge totale, et la force due au gradient du champ sur le dipole, soit au total sur l'atome m

$$q_i E_m + \nabla E_m \cdot \mu_{im}$$

- La force provenant de l'interaction entre ions voisins qui crée les moments de déformations. Le travail de cette force dans un déplacement virtuel, est le travail nécessaire pour faire varier les dipôles M_J^n dans les champs $\mathcal{E}_J^n$ lorsque l'atome i est déplacé. Elle vaut

$$\sum_J^n \sum_{\lambda} \mathcal{E}_J^n \frac{\partial M_J^n}{\partial u_m} \quad \lambda = 1, 2, 3$$

La somme étant étendue à tous les atomes pour lesquels $\sum_J^n M_J^n \neq 0$

Remarque : Ces forces, qui sont une conséquence nécessaire de l'existence des champs et des dipôles, donnent une contribution facilement calculable à l'énergie de déformation du cristal. Elles ne représentent pas toutefois toutes les forces entre atomes, ni même toutes les forces d'origine électrostatiques, puisque nous n'avons nul part tenu compte des moments quadrupolaires, (ou des moments d'ordre supérieur). Ces moments ne donnent pas de contribution à la polarisation du cristal, mais ils donnent une contribution à l'énergie de déformation.

APPLICATION A LA RECHERCHE DES FORMULES DE DISPERSION

Nous allons maintenant écrire les formules de dispersion optique déduites des deux méthodes que nous venons de voir et tout d'abord nous utiliserons la méthode du champ macroscopique. —

Nous nous limiterons, compte tenu des cristaux que nous avons étudié, à un cas simple, celui où la symétrie du cristal est suffisante pour que la tenseur diélectrique soit scalaire, c'est à dire une symétrie cubique. Cette simplification entraîne que, au voisinage de l'origine de l'espace réciproque, (c'est à dire la région qui nous intéresse du point de vue de l'optique), les vibrations sont, soit transverses, soit longitudinales (cette classification étant valable aussi bien pour le champ que pour le moment électrique M associé à chaque vibration). D'autre part, les vibrations transverses correspondent à la même fréquence, c'est à dire que nous devons trouver pour toute valeur de ω une racine double pour l'indice :

L'équation (36) s'écrit dans ce cas :

$$\frac{c^4 \gamma^4}{\omega^4} \prod_r (\omega_r^2 - \omega^2) - \frac{2c^2 \gamma^2}{\omega^2} \prod_r (\omega_r^2 - \omega^2) \left[n_\infty^2 + \sum_\epsilon \frac{|M_\epsilon|^2}{\omega_\epsilon^2 - \omega^2} \right] + n_\infty^4 \prod_i (\omega_i^2 - \omega^2) = 0 \quad (45)$$

où on a tenu compte du fait que $n'_\infty = n''_\infty = n_\infty$ et où la somme du second terme est étendue aux vibrations transverses distinctes.

Cette équation doit avoir des racines doubles seulement ce qui fait que ses solutions peuvent s'écrire sous l'une ou l'autre des formes :

$$n^2 = n_\infty^2 + \sum_\epsilon \frac{|M_\epsilon|^2}{\omega_\epsilon^2 - \omega^2} \quad (46)$$

$$n^2 = n_\infty^2 \left[\frac{\prod_i (\omega_i^2 - \omega^2)}{\prod_r (\omega_r^2 - \omega^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (47)$$

La deuxième expression peut se réécrire :

$$n^2 = n_{\infty}^2 \frac{\prod_t (\omega_{\infty}^2 - \omega^2)}{\prod_t (\omega_t^2 - \omega^2)} \cdot \frac{\prod_t (\omega_{\infty}^2 - \omega^2)^{\frac{1}{2}}}{\prod_t (\omega_t^2 - \omega^2)^{\frac{1}{2}}}$$

où l'on a séparé les fréquences suivant qu'elles appartiennent à des modes transverses ou longitudinaux.

Pour que (46) et (47) soient équivalentes, il faut que les seuls poles de n^2 soient les fréquences ω_t c'est à dire que tous les facteurs $(\omega_t^2 - \omega^2)^{\frac{1}{2}}$ doivent se simplifier c'est à dire encore que chaque ω_t est égal à un ω_{∞} ou encore que $\omega = \omega_t$ est solution de 45 pour tout y.

D'autre part, pour $y = 0$ il est évidemment impossible de distinguer une vibration transverse et une vibration longitudinale, et on doit avoir $\omega_{\infty} = \omega_t$ ce qui permet de réécrire (47) sous la forme :

$$n^2 = n_{\infty}^2 \frac{\prod_t (\omega_t^2 - \omega^2)}{\prod_t (\omega_t^2 - \omega^2)} \quad (48)$$

Si nous prenons maintenant la méthode du champ microscopique, nous devons aboutir au même résultat, puisque nous avons vu que l'expression de la polarisation déduite de cette méthode, est la même que celle que nous avons utilisée dans la méthode du champ macroscopique.

Toutefois, il est possible de donner une autre expression des paramètres optiques, généralisant la relation de Lorentz, dans le cas des cristaux pour lequel chaque site a une symétrie tétraédrique, et nous allons nous limiter à ce cas.

C'est évidemment le cas des structures des halogénures alcalins NaCl ou CsCl, mais aussi celui de structures un peu plus compliquées comme CaF_2 ou NF_4

Ce cas particulier a déjà été envisagé, et il entraîne les simplifications suivantes :

- chaque atome étant dans un site de symétrie tétraédrique, le gradient du champ s'annule et dans l'expression des forces il ne reste que les termes en

$$\varepsilon_T \frac{\partial M_T}{\partial \omega_i}$$

- Pour la même raison, et nous l'avons déjà vu, le champ en un site est le même que le champ sur l'ion correspondant.

- Les matrices $K_{ij}^{(0)}$ sont toutes de la forme $\frac{4\pi}{3v_a} I$.
Ces propriétés entraînent les résultats suivant pour la limite des grandes longueurs d'onde :

Le champ s'écrit
$$\mathcal{E}_0 = E_0 + \sum_j K_{ij}^{(0)} \frac{P_j}{j} = E_0 + \frac{4\pi}{3} P$$

Le champ $\mathcal{E}_0$ est donc le même sur chaque site. C'est le champ efficace de Lorentz.
La polarisation P peut s'écrire :

$$P = \frac{1}{v_a} \sum_i P_i = \frac{1}{v_a} \sum_i \alpha_i \mathcal{E}_0 + \frac{1}{v_a} \sum_{i,k} S_{ik}^{(0)} U_{0k}$$

et
$$\sum_i S_{ik}^{(0)} = q_k + \sum_{i \neq k} \left(\sum_{n'} (Z_{in'}^{n'n} - Z_{kn'}^{n'n'}) \right) = Z_k$$

Compte tenu de la symétrie, la quantité $\sum_{n'} (Z_{in'}^{n'n} - Z_{kn'}^{n'n'})$ est scalaire,

et la polarisation peut donc s'écrire :

$$P = \frac{1}{v_a} \sum_i (\alpha_i \mathcal{E}_0 + Z_i U_{0i})$$

c'est à dire qu'elle a la même forme que pour un cristal formé d'ions rigides de charges Z_i .

Z_i est la charge efficace de l'ion i, et l'on vérifie aisément que

$$\sum_i Z_i = \sum_i q_i = 0$$

Ecrivons enfin la contribution électrostatique de la force s'exerçant

sur l'atome

$$\begin{aligned} F_{m_i} &= q_i \mathcal{E}_m + \sum_{n,j} \mathcal{E}_n \frac{\partial \mu_{jn}}{\partial U_m} \\ &= \left[q_i + \sum_{j \neq i} \left(\sum_n {}^t Z_{nm}^{jn} - {}^t Z_{mn}^{jn} \right) \right] \mathcal{E}_m = Z_i \mathcal{E}_m \end{aligned}$$

Dans cette expression, ${}^t Z_{nm}^{jn}$ désigne la transposée de Z_{jn}^{nm}

mais la somme des transposées est égale à la somme des matrices puisqu'elle est diagonale.

La contribution électrostatique de la force est donc simplement

$$Z_i \mathcal{E}_i$$

et il faut lui rajouter les autres contributions, représentant les forces à court rayon d'action. La force totale s'exerçant sur un ion est donc de la forme :

$$F_i = Z_i \mathcal{E} - \sum_J C_{iJ} u_J$$

Nous avons donc à résoudre le système d'équations

$$-m_i \omega^2 u_i = Z_i \mathcal{E} - \sum_J C_{iJ} u_J$$

$$P = \frac{1}{v_a} \sum_i \alpha_i \mathcal{E} + Z_i u_i$$

$$\mathcal{E} = E_0 + \frac{4\pi}{3} P$$

Ce système peut être résolu en considérant la première équation comme une équation de vibrations forcées sous l'excitation du champ $\mathcal{E}$. Il est donc plus commode de prendre comme nouvelles variables, pour décrire le mouvement des atomes, les amplitudes dans le système de coordonnées formé par les vecteurs propres de la matrice

$$\frac{C_{iJ}}{\sqrt{m_i m_J}}$$

Posons donc :

$$u_i = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_s q_s \vec{e}_s^i e^{J\omega t}$$

avec

$$\sum_J \frac{C_{iJ}}{\sqrt{m_i m_J}} \vec{e}_J^i = \omega_s^2 \vec{e}_s^i$$

Les vecteurs $\vec{e}_J^i$ forment ici aussi un système complet et orthogonal, par suite de l'hermiticité des matrices $C_{iJ}/\sqrt{m_i m_J}$

$$\sum_s e_{s\alpha} e_{s\beta}^* = \delta_{\alpha\beta}$$

$$\sum_{\alpha} e_{s\alpha} e_{s'\alpha}^* = \delta_{ss'}$$

$e_{s\alpha}$ représente la composante dans la direction α du vecteur $\vec{e}_s^i$ et $e_{s\alpha}^*$ est son conjugué complexe.

Les amplitudes des oscillations excitées par le champ sont donc avec ces notations

$$q_s = \frac{1}{\omega_s^2 - \omega^2} \sum_i \frac{Z_i}{\sqrt{m_i}} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{e}_i^*)$$

et on en déduit

$$\begin{aligned} \sum_i Z_i u_{0i} &= \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{\sqrt{m_i m_j}} \sum_s \frac{(\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j^*)}{\omega_s^2 - \omega^2} \vec{\epsilon} \\ &= \sum_s \frac{A_s}{\omega_s^2 - \omega^2} \vec{\epsilon} \end{aligned}$$

Ici encore la symétrie du cristal considéré entraîne une simplification importante. Toutes les vibrations appartenant à une représentation de translation sont triplement dégénérées, et la somme des matrices A_s correspondant aux trois vibrations de même fréquence est scalaire.

Nous pouvons donc écrire la polarisation sous la forme

$$P = \alpha \vec{\epsilon} \cdot \frac{1}{v_s} \quad \text{avec} \quad \alpha = \sum_i \alpha_i + \sum_t \frac{A_t}{\omega_t^2 - \omega^2}$$

la somme sur t étant étendue aux fréquences optiques différentes, nous en déduisons comme cela a déjà été vu pour la limite haute fréquence

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{4\pi}{3v_s} \sum_t \frac{A_t}{\omega_t^2 - \omega^2} \quad (49)$$

Remarque 1 - Cette expression fait apparaître les fréquences ω_s qui seraient les fréquences propres de vibration en l'absence de champ microscopique. Mais ces fréquences ne sont pas des fréquences de vibration du cristal puisque le champ microscopique ne s'annule pas pour le cristal seul dès l'instant qu'il y a vibration.

Toutefois la relation (49) peut être étendue sous certaines réserves à des cristaux moléculaires, et les fréquences ω_s peuvent alors être considérées comme les fréquences de vibration de la molécule seule, à l'état de vapeur par exemple.

Remarque 2 - Dans ce cas simple les relations entre les grandeurs introduites dans les deux méthodes sont très simplifiées : on trouve

$$\beta = \frac{\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3} \alpha}$$

$$Z_i = \frac{3 Q_i}{\varepsilon_n + 2}$$

et la relation (38) prend la forme

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi Z^2}{\mu v_s^2 \omega^2} \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2$$

qui est la relation de Szigeti.

Passage à la mécanique quantique :

Dans le cadre de l'hypothèse harmonique, où nous nous sommes placés, le passage à la mécanique quantique n'offre pas de difficultés. En effet, nous avons exprimé l'énergie sous forme quadratique par rapport au champ et aux déplacements. Cette formulation reste correcte pour les opérateurs correspondants de la mécanique quantique et nous permet d'écrire le Hamiltonien du système comme somme d'Hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques. La différence vient de ce qu'il faut tenir compte des relations de commutation qui quantifient les niveaux d'énergie. Ceci ne modifie toutefois pas les relations entre opérateurs et l'expression obtenue pour les relations de dispersion est encore valable.

Il n'en est plus de même si l'on veut tenir compte des propriétés anharmoniques des cristaux, mais nous n'abordons pas cette question pour le moment.

APPLICATION A L'ETUDE DES SPECTRES OPTIQUES

DES OXYDES ALCALINO TERREUX

Nous allons voir dans ce chapitre comment les formules de dispersion obtenues permettent d'analyser des spectres optiques de systèmes de structure NaCl. La première partie résume les méthodes expérimentales mises en oeuvre, la deuxième concerne l'analyse des résultats expérimentaux à l'aide des formules de dispersion, une troisième partie donnera une autre méthode d'analyse à l'aide de formules d'inversion, enfin nous verrons les résultats obtenus pour les corps étudiés.

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1°) Spectroscopie infrarouge

Nous avons utilisé différents appareils couvrant le domaine spectral infrarouge, du visible jusqu'à 15 cm^{-1} . Chaque appareil couvre une partie de ce domaine, et les recouvrements entre les différentes zones utiles sont suffisamment nombreux pour éliminer les erreurs systématiques provenant de chacun d'entre eux. D'autre part, la possibilité que nous avons d'utiliser ces différents appareils a permis de limiter, pour chacun d'entre eux, le domaine spectral étudié à la région correspondant aux meilleures performances (voir tableau ci-dessous) :

Appareil	Caractéristiques	Domaine spectral accessible	Domaine spectral utilisé	Pouvoir de résolution
Grubb Parson Spectromaster	2 réseaux prisme K Br sous vide	0,6 - 25	4 - 20	$0,5 \text{ cm}^{-1}$
Grubb Parson DM ₂ DB ₃	1 réseau prisme ICS sous vide	14 - 45	15 - 35	1 cm^{-1}
R.I.I.C FS 620	Transformé de Fourier sous vide	25 - 1000	27 - 600	0.2 cm^{-1}
Appareil construit au Laboratoire de Melle VERGNOUX (CADENE et BENOIT)	3 réseaux prismes K Br NaCl ICS sous atmosphère contrôlée	1 - 33	7 - 30	0.1 cm^{-1}

Un de ces appareils a été construit au Laboratoire de Melle le Professeur VERGNOUX† les autres sont des appareils commerciaux, modifiés et adaptés aux mesures que nous voulions faire. Ces modifications portent essentiellement sur l'utilisation sous vide ††, la possibilité de travailler par réflexion à la sortie du bloc spectrométrique et l'adaptation de cryostats.

Mise sous vide : Les spectromètres Grubb-Parson dont nous disposions sont conçus pour fonctionner à l'air. Ceci est gênant d'une part à cause de l'absorption atmosphérique qui limite le flux utilisable, d'autre part parce que le spectre des gaz atmosphérique se superpose au spectre étudié et en rend l'analyse plus difficile. Ces appareils ont donc été enfermés dans des caissons étanches, un système de passages mécaniques et électriques permettant de faire réglages et manipulations de l'extérieur. En fait, il s'avère plus commode, en particulier pour éviter les amorçages électriques, de fonctionner sous pression réduite d'azote que sous vide complet. En effet, le vide recherché est relativement médiocre (0,1 mm Hg) puisqu'il s'agit uniquement de supprimer l'absorption atmosphérique. Le compartiment de mesure est par contre évacuable dans de bien meilleures conditions, ce qui est nécessaire pour les manipulations à basse température.

Mesures par réflexion : Les appareils commerciaux sont usuellement prévus pour des mesures par transmission. Nous avons été ainsi amenés à adapter sur ces appareils des dispositifs pour des mesures par réflexion †††. Le problème qui se pose alors est la recherche d'un compromis acceptable entre l'ouverture du faisceau qui détermine l'incidence et la dimension choisie pour l'image qui détermine la dimension nécessaire de l'échantillon. En effet, si l'on utilise un angle d'incidence différent du zéro, l'interprétation des résultats devient difficile. D'un autre côté la nécessité où l'on est de séparer géométriquement les faisceaux incidents et réfléchis fait que l'incidence moyenne est au moins égale à l'ouverture du faisceau. Pour une étendue donnée, utiliser une incidence faible revient donc à utiliser des échantillons de grandes dimensions, et des miroirs de grands diamètres. En pratique les échantillons disponibles n'ont pas toujours les dimensions souhaitables et entraînent des pertes d'étendue quelquefois importantes.

Sur tous nos montages, nous avons limité l'incidence moyenne à 6 à 8° environ.

† Benoit C. Thèse Montpellier 1969
Cadène M. Thèse Montpellier 1970

†† Deloupy C. , Barcelo J., et Valat G., J. Phys. 27, C2 (1966)

††† Montaner A., Duverney R., Galtier M.;, J. Mol. Struct. 4, 326 (1969)

Il faut noter que les angles d'incidence doivent parfois être très faibles pour que l'on puisse confondre le coefficient de réflexion avec le coefficient de réflexion sous incidence normale. C'est ce qui se passe en particulier lorsque l'indice est plus petit que l'unité, au voisinage des fréquences longitudinales par exemple.

On a lors une réflexion de type verre air avec une incidence limite qui peut être faible. Toutefois ce phénomène s'accompagne d'absorption, et la réflexion n'est jamais totale.

Voici à titre d'exemple les pouvoirs réflecteurs calculés pour des vibrations polarisées perpendiculairement au plan d'incidence pour un indice complexe $n = 0,2 - 0,2 i$

incidence	0°	6°	12°
coefficient de réflexion	0,46	0,48	0,53

On voit combien le coefficient de réflexion est sensible à l'angle d'incidence, dans un cas, peut être extrême, mais néanmoins plausible.

Les dispositifs pour des mesures par réflexion sont placés à la sortie du monochromateur dans le cas des appareils à prismes et réseaux, et de toute façon le plus loin possible de la source, pour diminuer au maximum le flux d'énergie tombant sur l'échantillon.

2°) Dispositifs cryogéniques

Tous les appareils utilisés sont équipés de cryostats T.B.T à hélium liquide. Les températures atteintes sont de 6 à 8 K pour les spectroscopes à réseaux et 16-20 K pour le spectroscope par transformée de Fourier. Dans ce dernier cas, en effet, on utilise un faisceau de grande étendue contenant tout le spectre, et l'apport de chaleur résultant du flux incident est beaucoup plus important que pour les autres spectroscopes, comme en témoigne d'ailleurs la consommation de fluide cryogénique.

Les mesures de températures, ont été faites avec des thermocouples Au/Fe/Chromel appliquées sur les échantillons eux-mêmes. L'expérience montre d'ailleurs que la température varie d'un échantillon à l'autre, en fonction des dimensions et de la nature du produit.

La précision des mesures de température reste assez médiocre (± 2 K environ), mais cela n'a pas gêné notre travail, les mesures faites étant assez peu sensibles à de faibles variations de températures.

3°) Préparation des échantillons

Les corps que nous avons étudiés (oxydes alcalino terreux) ont en commun la propriété d'être très facilement altérables à l'air par hydratation et carbonatation. La vitesse de ces mécanismes étant croissante avec la taille du cation. Pour pouvoir faire une étude correcte des propriétés de la surface (réflexion), nous avons été amenés à mettre au point un mode opératoire tel que la préparation des échantillons se fasse à l'abri de l'air atmosphérique. C'est ainsi que nous avons réalisé une boîte à gants où toutes les opérations de polissage et de mise en plaie peuvent être faites sous azote sec. Les échantillons sont alors mis sous vide, et y restent pendant toute la durée des mesures.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux dont nous disposons sont les coefficients de réflexion et dans certaines régions du spectre les coefficients de transmission de lames. Il n'a pas été possible de tailler des lames suffisamment fines pour observer une transmission dans les régions d'absorption forte, et pratiquement la région accessible pour cette mesure est la région extérieure au rayon restant. L'interprétation des résultats expérimentaux est donc essentiellement celle des pouvoirs réflecteurs représentés figures (1, 2, 3).

Les spectres de CaO et SrO à la température ambiante ont déjà été publiés par ailleurs.[†] Nos résultats sont pratiquement identiques à ceux de Jacobson et Nixon, mais diffèrent assez sensiblement de ceux obtenus par Mon.

Ces différences s'expliquent assez facilement par la diversité des échantillons étudiés. En effet, les techniques de préparation de ces cristaux ont déjà été assez nettement améliorées ces dernières années mais elles sont encore loin de fournir des cristaux parfaits. (Tous les cristaux que nous avons étudiés proviennent de W.C. Spicer, Angleterre et ont été préparés par fusion). Il en résulte des variations parfois sensibles des propriétés des différents échantillons. Cette dispersion est relativement faible pour CaO, plus importante pour SrO et importante pour BaO. Ceci est à rattacher à la vitesse d'altération de ces produits à l'air, et à la difficulté qui s'en déduit de les obtenir purs.

Dans le cas de l'oxyde de calcium, nous avons pris comme spectre la moyenne obtenue sur les échantillons les plus clairs. Certains sont d'ailleurs bien transparents et la dispersion des résultats est suffisamment faible pour que l'on

[†] Jacobson J.L., Nixon E.R., J. Phys. Chem. Solids. 29, 967 (1968)
Mon J.P. C.R.A.S Paris 262, 1276 (1966)

puisse admettre que la pression du résultat est de 2 %.

Dans le cas de l'oxyde de strontium, nous avons trouvé plusieurs échantillons qui présentaient de grandes anomalies de pouvoir réflecteur (voir figure 4) donnant l'impression d'une présence anormale d'impuretés. Sur l'ensemble des autres échantillons, les résultats sont aussi reproductibles que pour l'oxyde de calcium.

L'oxyde de baryum lui, pose un autre type de problème. La vitesse d'altération de la surface, dans l'air atmosphérique est telle que le pouvoir réflecteur varie, dans certaines régions du spectre, de 30 % en moins d'une demi minute. D'autre part, le cristal ainsi altéré continue, d'évoluer sous vide, sans doute par diffusion et réarrangement des impuretés. C'est ce qui nous a conduits à mettre au point l'appareillage déjà décrit. Mais aucune précaution dans le maniement des cristaux ne permet de remédier une altération qui se serait produite pendant la fabrication, ou le refroidissement, c'est à dire avant que l'échantillon ne nous parvienne. Nous avons essayé, en suivant par là une méthode décrite par Abraham [†], de recuire sous vide les cristaux qui nous étaient livrés, ceci n'a pas apporté d'amélioration sensible, peut être parce que la température atteinte était trop faible (1.400°C).

Le résultat est que le spectre de l'oxyde de baryum présente une structure qui se superpose au rayon restant, beaucoup plus importante que pour les autres oxydes, et cette structure se sépare, à basse température en raies très fines. D'autre part, le maximum du pouvoir réflecteur est nettement plus faible que pour les autres oxydes. Nous avons pu vérifier que ces phénomènes dépendent fortement des conditions de préparation de l'échantillon, et il est possible de les rendre plus intenses en laissant le cristal exposé à l'air. D'autre part les raies plus intenses de la structure observée ont des fréquences voisines de celles du carbonate de baryum^{††}. Néanmoins il n'a jamais été possible de les éliminer complètement, et nous pensons qu'elles proviennent d'une carbonatation qui s'est produite au cours de la fabrication.

[†] Abraham M.M., Butler C.T., Chen Y., J. Of. Chem. Phys. 55, 8, 3752 (1971)

^{††} Krishnamurti D. Proc. Ind. Acad. Sci. A 51, 285 (1960)

INTERPRETATION DES SPECTRES DE REFLEXION A PARTIR DE FORMULES DE DISPERSION

Une méthode couramment utilisée pour interpréter les spectres de réflexion consiste à chercher une fonction représentant la constante diélectrique, dépendant de paramètres indéterminés $\dagger$. Ces paramètres sont ajustés de façon que le pouvoir réflecteur calculé à partir de ces relations de dispersion soit aussi proche que possible du pouvoir réflecteur mesuré.

Les fonctions que nous avons utilisées proviennent des modèles décrits dans le premier chapitre, c'est à dire une fonction de dispersion de Drude ou de Lorentz. $\dagger\dagger$

Toutefois, il est nécessaire de faire intervenir une notion nouvelle pour rendre compte des propriétés de ces cristaux réels, c'est celle d'amortissement. Nous ne voulons pas pour le moment donner une interprétation microscopique de cet effet, et nous nous contentons de le traduire phénoménologiquement en introduisant des termes complexes dans les dénominateurs résonnants. Ceci correspond simplement à admettre l'existence de forces de frottement visqueux, sans nous soucier pour l'instant de leur origine.

Les fonctions utilisées sont donc du type :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} + \frac{4\pi}{3} \sum_i \frac{A_i}{\nu_{L_i}^2 - \nu^2 + j\alpha_i \nu} \quad (\text{Lorentz})$$

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \sum_i \frac{B_i}{\nu_{D_i}^2 - \nu^2 + j\beta_i \nu} \quad (\text{Drude})$$

où la variable utilisée, ν est le nombre d'onde

Dans ces relations, chaque oscillateur est caractérisé par trois paramètres : A_i, ν_{L_i}, α_i pour la relation de Lorentz, B_i, ν_{D_i}, β_i pour la relation de Drude. Ce sont ces paramètres qui sont à ajuster pour que le pouvoir réflecteur calculé :

$\dagger$ D. Deloupy, Thèse Montpellier 1961

R. Düverney Thèse Montpellier 1963

$\dagger\dagger$ Ceci nous permettra de critiquer d'un autre point de vue ces formules de dispersion

$$R_c = \left| \frac{1 - \varepsilon^{\frac{1}{2}}}{1 + \varepsilon^{\frac{1}{2}}} \right|^2$$

soit aussi voisin que possible de la quantité mesurée. Pour réaliser cela on définit la quantité

$$E = \frac{1}{N} \left[\sum_i (R(x_i) - R_c(x_i))^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

où la somme est étendue à une famille de N points de nombre d'ondes λ_i pris dans le spectre, et on cherche les paramètres qui rendent E minimum.

Il va sans dire que le résultat trouvé dépend, a priori, des nombres d'onde λ_i que l'on s'est donné. Toutefois, l'expérience montre que dans une large mesure les paramètres déterminés sont assez peu sensibles au choix des points

Nous avons réalisé un programme qui, à partir d'une série de paramètres d'essais, réalise par approximation successives le calcul des valeurs qui rendent E minimum. Ce programme ne peut toutefois fonctionner que si les valeurs d'essai sont d'un ordre de grandeur convenable, le processus d'itération étant divergent pour certaines valeurs de départ. Par contre, nous avons vérifié, que lorsque le calcul converge, il converge vers une valeur unique, qui est indépendante des paramètres d'essai.

Application aux oxydes de calcium et strontium

Pour pouvoir rendre compte des deux maxima du spectre de réflexion, nous avons pris des formules à 2 oscillateurs.

Le tableau ci-dessous donne les paramètres utilisés :

	ν_{L_i}	Formule de Lorentz		
		A_i	α_i	E
Ca O	493	5666	28.7	2.3 %
	300 k	525	1142	
CaO	492	5850	19.1	2.8 %
	17 K	521	971	
SrO	399	4053	37.3	4 %
	300 K	417	797	
SrO	404	4410	19.8	3.2 %
	17 K	414	598	

Formule de Drude

	ν_{D_i}	B_i	β_i	ϵ
CaO	311	801200	23.3	2.5 %
300 K	515	6000	26.7	
CaO	301	818000	19.0	3.2 %
17 K	518	2980	23.7	
SrO	229	575000	26.4	2.6 %
300 K	393	6145	34.0	
SrO	224	610000	15.1	2.3 %
17 K	394	3528	22.9	

Les valeurs de ϵ correspondant aux constantes déterminées par ce calcul sont du même ordre de grandeur que les incertitudes dans la mesure de R ; c'est à dire que l'une ou l'autre de ces formules rend compte assez correctement du pouvoir réflecteur mesuré, la relation de Drude étant peut être un peu meilleure. On aura une idée de la concordance entre la valeur calculée et la valeur expérimentale en regardant les courbes des figures (1,2,3), ou les valeurs calculées par la relation de Drude ont été reportées.

Pour comparer de plus près les résultats obtenus par ces deux méthodes, il faut utiliser d'autres critères que les comparaisons des pouvoirs réflecteurs calculés et mesurés. Le plus simple est de s'intéresser aux fréquences transverses et longitudinales déduites des fonctions ξ choisies, et de comparer ξ calculé avec la valeur mesurée, lorsque cela est possible. Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs obtenues pour ν_L , ν_T , ξ_0 ainsi que les valeurs expérimentales de ξ_0 . Les valeurs adoptées pour ν_L , ν_T sont celles où s'annule la partie réelle de ξ

	ν_T (cm^{-1})		ν_L (cm^{-1})		ξ_0		
	Lorentz	Drude	Lorentz	Drude	Lorentz	Drude	Mesure†
CaO 300 K	310	311	585	585	11,8	11,6	11.1 ^{+0,4}
CaO 17 K	306	302	582	582	12	12,4	
SrO 300 K	225	229	475	472	15,4	14,7	13.1 ^{+0,4}
SrO 17 K	222	224	480	478	16,2	15,3	

† J.L. Jacobson, E.R. Nixon, Loc. Cit.

Il apparaît sur ce tableau que les différences entre les fréquences transverses ν_L déduites de l'une ou l'autre formule sont nettement plus grandes que le pouvoir de résolution de l'appareil, c'est à dire qu'elles sont significatives d'une différence entre les modèles.

En ce qui concerne les valeurs trouvées pour ϵ_0 , nous constatons aussi une différence entre la valeur expérimentale et les valeurs déduites des modèles, les valeurs obtenues par la méthode de Drude étant plus proches de la réalité que celles qui proviennent de la relation de Lorentz.

Remarquons qu'en principe la limite à basse fréquence du pouvoir réflecteur fournit une mesure de ϵ_0 , toutefois cette mesure est peu précise puisque la relation

$$\epsilon_0 = \left(\frac{1 + \sqrt{R_0}}{1 - \sqrt{R_0}} \right)^2$$

donne, dans le domaine de valeur qui nous intéresse

$$\Delta \epsilon_0 = 1 \quad \text{pour} \quad \Delta R_0 = 0.02$$

Encore faut-il noter que R_0 , obtenu par extrapolation, est connu avec une incertitude relativement grande.

Compte tenu de ces considérations, nous pouvons dire que nos mesures du pouvoir réflecteur à basse fréquence, sont en accord avec les mesures directes de ϵ_0 .

L'autre région du spectre où peut être faite la comparaison de ϵ calculée avec les mesures, est la région de faible absorption, aux fréquences supérieures à ν_L . La comparaison est en réalité plus facile pour l'indice d'extinction K qui est directement mesurable.

On constate alors que les valeurs calculées de K sont nettement plus grandes que les valeurs réelles, et de plus, le spectre de transmission présente un relief dont le modèle ne rend aucun compte. La figure (5) donne un exemple de cette discordance.

En conclusion nous pouvons dire que l'interprétation du spectre de réflexion à partir des relations de dispersion de Drude ou Lorentz, rend compte de façon convenable de l'allure du rayon restant. Par contre, cette méthode est évidemment impuissante pour décrire les variations de la constante diélectrique de façon un peu précise. Ceci n'a d'ailleurs rien d'étonnant: Pour un cristal de type NaCl, le modèle harmonique dont dérivent ces relations de dispersion, ne donne qu'un maximum d'absorption correspondant à la fréquence ν_L . En fait, l'expérience

Il apparaît sur ce tableau que les différences entre les fréquences transverses ν_L déduites de l'une ou l'autre formule sont nettement plus grandes que le pouvoir de résolution de l'appareil, c'est à dire qu'elles sont significatives d'une différence entre les modèles.

En ce qui concerne les valeurs trouvées pour ϵ_0 , nous constatons aussi une différence entre la valeur expérimentale et les valeurs déduites des modèles, les valeurs obtenues par la méthode de Drude étant plus proches de la réalité que celles qui proviennent de la relation de Lorentz.

Remarquons qu'en principe la limite à basse fréquence du pouvoir réflecteur fournit une mesure de ϵ_0 , toutefois cette mesure est peu précise puisque la relation

$$\epsilon_0 = \left(\frac{1 + \sqrt{R_0}}{1 - \sqrt{R_0}} \right)^2$$

donne, dans le domaine de valeur qui nous intéresse

$$\Delta \epsilon_0 \approx 1 \quad \text{pour} \quad \Delta R_0 \approx 0.02$$

Encore faut-il noter que R_0 , obtenu par extrapolation, est connu avec une incertitude relativement grande.

Compte tenu de ces considérations, nous pouvons dire que nos mesures du pouvoir réflecteur à basse fréquence, sont en accord avec les mesures directes de ϵ_0 .

L'autre région du spectre où peut être faite la comparaison de ϵ calculée avec les mesures, est la région de faible absorption, aux fréquences supérieures à ν_L . La comparaison est en réalité plus facile pour l'indice d'extinction K qui est directement mesurable.

On constate alors que les valeurs calculées de K sont nettement plus grandes que les valeurs réelles, et de plus, le spectre de transmission présente un relief dont le modèle ne rend aucun compte. La figure (5) donne un exemple de cette discordance.

En conclusion nous pouvons dire que l'interprétation du spectre de réflexion à partir des relations de dispersion de Drude ou Lorentz, rend compte de façon convenable de l'allure du rayon restant. Par contre, cette méthode est évidemment impuissante pour décrire les variations de la constante diélectrique de façon un peu précise. Ceci n'a d'ailleurs rien d'étonnant: Pour un cristal de type NaCl, le modèle harmonique dont dérivent ces relations de dispersion, ne donne qu'un maximum d'absorption correspondant à la fréquence ν_L . En fait, l'expérience

montre qu'il y en a plusieurs autres, beaucoup plus faibles mais visibles. C'est dire que l'anharmonicité du cristal ne peut pas être décrite par une constante d'amortissement.

Introduire un second oscillateur dans notre modèle, c'est chercher à interpréter un phénomène purement anharmonique par un oscillateur amorti, et cela enlève déjà beaucoup de sens physique au modèle. Il ne semble pas a priori impossible, de rendre compte des détails de la fonction ϵ en rajoutant d'autres oscillateurs, mais on voit mal quel serait le sens physique et l'intérêt de l'opération.

Application à l'oxyde de baryum

Les résultats expérimentaux, dans ce cas, ne proviennent pas d'un produit pur. Nous avons tenté de les interpréter en admettant que la seule impureté existante est du carbonate de baryum, et nous avons cherché à préciser sous quelle forme existe ce carbonate, en construisant des modèles simples qui rendent compte au moins qualitativement, des résultats expérimentaux.

Dans une première étape une formule de dispersion à un terme permet de retrouver l'allure générale du rayon restant. Ce spectre ne contient évidemment aucun relief comparable à ce que donne l'expérience. Il permet toutefois de disposer de valeurs vraisemblables pour l'indice du cristal pur.

Dans une deuxième étape, nous avons imaginé différents modèles de cristaux contenant des impuretés de carbonate. Pour cela nous avons au préalable étudié ce composé de façon à connaître ces constantes optiques. (Ce cristal est orthorombique, mais du point de vue infra rouge, il se comporte comme un uniaxe).

Dans un premier modèle, nous avons calculé les constantes optiques d'un mélange hétérogène à faible concentration c formé de grains de carbonate dans le milieu d'oxyde de baryum.

On a alors :

$$\epsilon_{\text{mel}} = \epsilon_1 + c \frac{3 \epsilon_2 (\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_2 + 2 \epsilon_1}$$

montre qu'il y en a plusieurs autres, beaucoup plus faibles mais visibles. C'est dire que l'anharmonicité du cristal ne peut pas être décrite par une constante d'amortissement.

Introduire un second oscillateur dans notre modèle, c'est chercher à interpréter un phénomène purement anharmonique par un oscillateur amorti, et cela enlève déjà beaucoup de sens physique au modèle. Il ne semble pas a priori impossible, de rendre compte des détails de la fonction ϵ en rajoutant d'autres oscillateurs, mais on voit mal quel serait le sens physique et l'intérêt de l'opération.

Application à l'oxyde de baryum

Les résultats expérimentaux, dans ce cas, ne proviennent pas d'un produit pur. Nous avons tenté de les interpréter en admettant que la seule impureté existante est du carbonate de baryum, et nous avons cherché à préciser sous quelle forme existe ce carbonate, en construisant des modèles simples qui rendent compte au moins qualitativement, des résultats expérimentaux.

Dans une première étape une formule de dispersion à un terme permet de retrouver l'allure générale du rayon restant. Ce spectre ne contient évidemment aucun relief comparable à ce que donne l'expérience. Il permet toutefois de disposer de valeurs vraisemblables pour l'indice du cristal pur.

Dans une deuxième étape, nous avons imaginé différents modèles de cristaux contenant des impuretés de carbonate. Pour cela nous avons au préalable étudié ce composé de façon à connaître ces constantes optiques. (Ce cristal est orthorombique, mais du point de vue infra rouge, il se comporte comme un uniaxe).

Dans un premier modèle, nous avons calculé les constantes optiques d'un mélange hétérogène à faible concentration c formé de grains de carbonate dans le milieu d'oxyde de baryum.

On a alors :

$$\epsilon_{\text{mél}} = \epsilon_1 + c \frac{3 \epsilon_2 (\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_2 + 2 \epsilon_1}$$

ϵ_1 est la constante diélectrique de l'oxyde, ϵ_2 celle du carbonate.

Un deuxième modèle étudié consisté à imaginer un film, orienté ou non, de carbonate sur une surface d'oxyde.

Le seul modèle qui donne une approche de la réalité est celui d'un film désorienté de carbonate d'épaisseur de l'ordre du micron. Le modèle du mélange ne donne lui aucun résultat comparable avec les données expérimentales.

III - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX PAR DES FORMULES D'INVERSION

Nous avons vu les limites des méthodes fondées sur des relations de dispersion, et en particulier qu'elles ne permettent pas de rendre compte des contributions anharmoniques à la constante diélectrique. Nous allons étudier maintenant une autre possibilité d'analyse, utilisant les conditions de causalité.

Le problème de la détermination des constantes optiques c'est de trouver deux paramètres, la partie réelle et la partie imaginaire, à partir d'une seule donnée. Le problème est soluble, contrairement aux apparences, parce que des fonctions correspondantes sont liées par une condition traduisant le fait que ces quantités traduisent la réponse d'un système linéaire causal. Cette condition porte le nom de relation de Kramers Kronig, elle a été utilisée en optique d'abord par Robinson et Price†

En fait, la relation de causalité peut être exprimée de plusieurs façons et nous allons d'abord démontrer quelques unes de ces relations avant de voir comment elles sont applicables en optique.

Rappelons d'abord pourquoi un système linéaire causal peut être décrit par une fonction impédance.

Soit $\bar{E}(t)$ l'excitation appliquée à un système et $\bar{S}(t)$ la réponse correspondante. La relation entre E et S étant linéaire peut s'écrire :

$$S(t) = \int_{-\infty}^t E(t') \cdot Z(t-t') dt'$$

L'intégrale est arrêtée au temps t pour traduire le fait que S ne dépend que de l'excitation E aux instants antérieurs à t, c'est à dire que le

† N.H.A. Kramers Atti del cong. Inter. dei fis. 5,2, 544 (1927)

R. Kronig, J.O.S.A. 12, 547 (1926)

T.S. Robinson, W.C. Price, Proc. Phys. Soc. B, 65, 910 (1952)

B. 66, 969 (1953)

système est causal. $\bar{Z}(\tau)$ est une distribution réelle.

Si nous exprimons $E(t)$ et $\Delta(t)$ sous forme d'intégrales de Fourier

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega) e^{j\omega t} d\omega \quad \Delta(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta(\omega) e^{j\omega t} d\omega$$

nous trouvons pour $\Delta(\omega)$

$$\Delta(\omega) = \bar{Z}(\omega) E(\omega)$$

avec

$$\bar{Z}(\omega) = \int_0^{\infty} \bar{Z}(\tau) e^{-j\omega\tau} d\tau$$

La fonction $\bar{Z}(\omega)$ ainsi définie pour ω réel peut être prolongée analytiquement dans le demi plan complexe

En effet si $z = \omega + j\alpha$

l'intégrale
$$\bar{Z}(z) = \int_0^{\infty} \bar{Z}(\tau) e^{-j\omega\tau} e^{-\alpha\tau} d\tau$$

définit pour $\alpha \leq 0$ une fonction holomorphe dans tout le domaine où $\bar{Z}(z)$ converge absolument. Il est facile de voir que $\bar{Z}(z)$ converge absolument pour $\alpha \leq 0$ pourvu que $\bar{Z}(\omega)$ converge absolument. D'autre part, si $|\bar{Z}(\omega)|$ est borné $|\bar{Z}(z)|$ l'est évidemment aussi, et $\text{Im}(z)/|z|$ l'est également dans le demi-plan $\alpha \leq 0$

Dans la suite, nous nous placerons dans ce cas.

La fonction $\bar{Z}$ ayant ces propriétés, se trouve parfaitement définie si on la connaît sur l'axe réel, et de plus, il suffit de connaître soit sa partie réelle $X(\omega)$, soit sa partie imaginaire, $Y(\omega)$ pour la connaître complètement.

Plus généralement, il suffit de connaître $X(\omega)$ sur une partie de l'axe réel, et $Y(\omega)$ sur le domaine complémentaire pour connaître $\bar{Z}$ complètement.

Nous donnons ci-dessous les relations correspondantes pour certains choix de ces domaines.

1
$$Y(u) = \frac{2u}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{X(\omega)}{\omega^2 - u^2} d\omega$$

2 a
$$X(u) = \frac{2u}{\pi} \sqrt{v^2 - u^2} \left[\mathcal{P} \int_0^v \frac{X(\omega) d\omega}{\sqrt{v^2 - \omega^2} (\omega^2 - u^2)} + \int_v^{\infty} \frac{Y(\omega) d\omega}{\sqrt{\omega^2 - v^2} (u^2 - \omega^2)} \right] \quad (u < v)$$

2 b
$$X(u) = \frac{2u}{\pi} \sqrt{u^2 - v^2} \left[\int_0^v \frac{X(\omega) d\omega}{\sqrt{v^2 - \omega^2} (\omega^2 - u^2)} + \mathcal{P} \int_v^{\infty} \frac{Y(\omega) d\omega}{\sqrt{\omega^2 - v^2} (\omega^2 - u^2)} \right] \quad (u > v)$$

$$3 \text{ a} \quad Y_{(u)} = \frac{2u^2 \sqrt{u^2 - v^2}}{\pi} \left[- \int_0^v \frac{Y(\omega) d\omega}{\omega \sqrt{v^2 - \omega^2} (\omega^2 - u^2)} + P \int_v^w \frac{X(\omega) d\omega}{\omega \sqrt{\omega^2 - v^2} (\omega^2 - u^2)} \right] \quad (u > v)$$

$$3 \text{ b} \quad X_{(u)} = \frac{2u^2 \sqrt{v^2 - u^2}}{\pi} \left[- P \int_0^v \frac{Y(\omega) d\omega}{\omega \sqrt{v^2 - \omega^2} (\omega^2 - u^2)} + \int_v^w \frac{X(\omega) d\omega}{\omega \sqrt{\omega^2 - v^2} (\omega^2 - u^2)} \right] \quad (u < v)$$

La lettre P devant le symbole $\int$ indique qu'il faut prendre la partie principale de Cauchy pour le pole simple

La formule (1) permet de calculer Y connaissant X sur $[0, w]$

Les formules (2) déterminent complètement Z si l'on connaît X sur $[0, v]$ et Y sur $[v, w]$ et les formules (3) permettent de trouver Z lorsque l'on connaît Y sur $[0, v]$ et X sur $[v, w]$

Dans toutes ces formules il apparait des singularités en $\omega = u$ pour lesquelles il faut prendre les parties principales. De plus dans les formules (2) et (3), il apparait des singularités en $\omega = v$. Les intégrales impropres correspondantes sont toutefois bien définies et la seule difficulté correspondante est dans le calcul numérique qui nécessite quelques précautions. (voir appendice III)

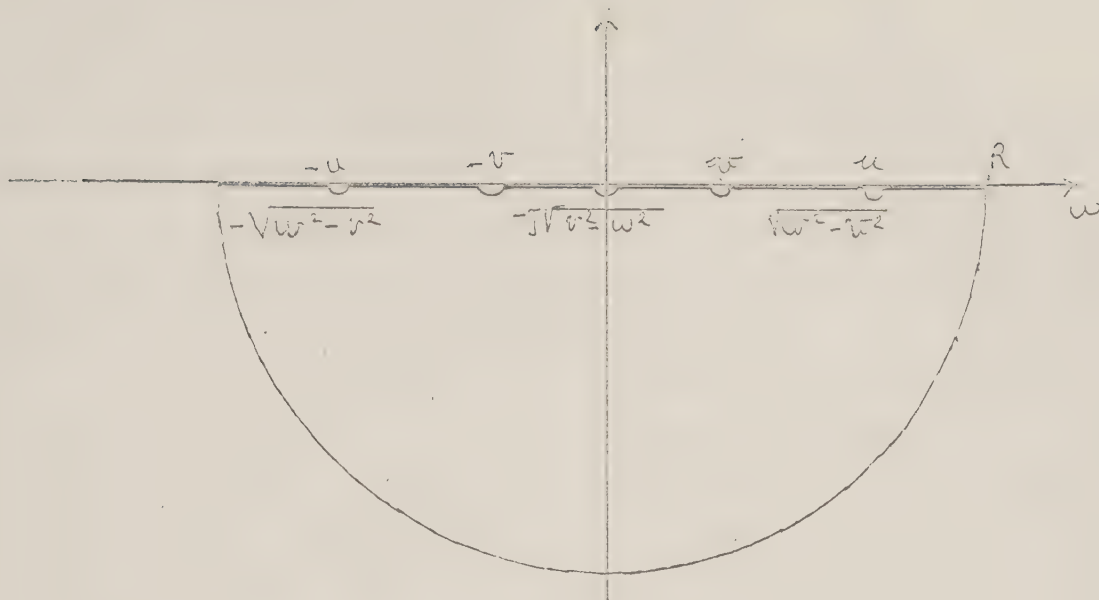
La démonstration des formules (1) et (2) est classique†, les formules (3) peuvent être établies de façon analogue, c'est à dire par intégration dans le plan complexe.

Par exemple la relation (3 a) est obtenue en calculant l'intégrale

$$\int_{\Gamma} \frac{Z(z) dz}{z (z^2 - u^2)^{\frac{1}{2}} (z^2 - v^2)^{\frac{1}{2}}}$$

sur le contour Γ représenté ci-dessous (on a indiqué sur la figure les déterminations choisies sur l'axe réel pour $(z^2 - v^2)^{\frac{1}{2}}$

† A. Papoulis, The Fourier integral. Mc. Graw Hill (1962)



Lorsque R tend vers l'infini, le théorème de Cauchy donne le résultat (3 a).

Utilisation en optique :

La fonction à laquelle s'appliquent ces relations est le logarithme de l'amplitude complexe du pouvoir réflecteur $\rho(\omega)$

Si nous posons $\rho(\omega) = \sqrt{R} \exp(j(\pi - \theta))$,

$$Z(\omega) = \log \rho - j\pi = \frac{1}{2} \log R - j\theta$$

est une fonction complexe de la variable ω qui vérifie les conditions vues ci-dessus parce que R ne s'annule pas et que ρ est une impédance.

Considérons d'abord la relation (1). C'est celle qui a été utilisée, d'abord par Robinson et Price, et avec quelques variantes par de nombreux autres auteurs †. Elle suppose que l'on mesure le coefficient de réflexion pour toutes les longueurs d'onde et l'on en déduit le déphasage. On obtient ensuite l'indice complexe à l'aide de la formule de Fresnel pour la réflexion normale.

En fait ce procédé comporte deux difficultés.

La première provient du fait que l'on ne peut jamais accéder à R sur tout le spectre, mais seulement bien sur un intervalle fini $[\omega_m, \omega_L]$. Il en résulte des erreurs systématiques sur θ pour lesquelles on peut chercher des corrections adéquates. Nous avons utilisé une méthode de correction fondée sur les développements analyti-

† D.M. Roessler. Brit. J. Appl. Phys. 16, 1119 (1965)
16, 1359 (1965)
17, 1313 (1966)

ques de R au voisinage de l'origine et au voisinage de l'infini, les termes correctifs étant ajustés de façon à donner les valeurs correctes du déphasage dans les régions de transparence ou elles peuvent être mesurées †.

La seconde difficulté provient de ce que les erreurs dans les mesures de R se cumulent plus ou moins dans le calcul de l'intégrale pour donner des erreurs sur θ qui sont difficiles à évaluer.

La contribution la plus fréquente à ces erreurs est celle qui provient des minima de réflexion au voisinage des fréquences longitudinales. Comme l'intégration porte sur $\log R$, la quantité qui nous intéresse est $\Delta R / R$. Comme les minima peuvent être de l'ordre de 10^{-3} , on voit combien il est malaisé de donner des résultats corrects dans ces domaines. Il en résulte des erreurs systématiques qui se répercutent sur tout le spectre dans le calcul de θ .

Les corrections ajustées dans les régions de transparence, sont d'ailleurs peu ou prou des corrections de ce phénomène autant que des tropcatures.

Malgré ces deux difficultés, cette méthode reste d'un grand intérêt, puisqu'elle permet de déterminer un indice, ou une constante diélectrique complexe sans faire appel à un modèle. Elle ne donne pas toujours des renseignements très précis sur ces quantités (et en particulier au voisinage des points où l'indice est faible) mais au moins ces renseignements sont indépendants d'une théorie de la dispersion et peuvent effectivement servir à vérifier la validité d'une telle théorie.††

La possibilité d'utiliser les relations (2) ou (3) se comprend intuitivement si l'on pense que des mesures de transmission dans les régions de transparence, permettent de corriger les résultats obtenus à partir de la relation (1). L'idée est d'introduire ces données nouvelles de façon à en faire une utilisation systématique. Cela suppose, bien sûr qu'on puisse en disposer, c'est à dire que l'on puisse déterminer directement θ soit sur l'intervalle $[0, \nu]$ pour utiliser les relations (3) soit sur l'intervalle $[\nu, \infty]$ pour utiliser les relations (2).

Avant de voir en détail comment peut se faire cette détermination, nous allons montrer quels avantages présentent ces relations par rapport à la relation (1).

† A. Montaner, M. Galtier, C. Deloupy, C.R.A.S. 266, 1268 (1968)

†† J.P. Pinan Lucarré, Thèse, Paris (1970)

L'intérêt essentiel, du point de vue mathématique est que les intégrales de (2) ou (3) convergent plus rapidement que l'intégrale au second membre de (1). C'est à dire que les erreurs dues aux troncatures inévitables sont plus faibles.

De façon plus précise, supposons que le spectre de réflexion ne soit connu que pour $\omega < \omega_L$ et comparons les erreurs correspondantes E_1 et E_3 dans les relations (1) et (3 a). (ω_L est évidemment supposé plus grand que u et v faute de quoi aucune des deux relations n'a de sens).

$$E_1 = \frac{u}{\pi} \int_{\omega_L}^{\infty} \frac{|\log(R(\omega))| d\omega}{\omega^2 - u^2}$$

$$E_3 = \frac{u^2 \sqrt{u^2 - v^2}}{\pi} \int_{\omega_L}^{\infty} \frac{|\log(R(\omega))| d\omega}{\omega \sqrt{\omega^2 - v^2} (\omega^2 - u^2)}$$

$\log(R(\omega))$ est évidemment inconnu, mais on peut majorer la deuxième expression

$$E_3 < \frac{u^2 \sqrt{u^2 - v^2}}{\pi \omega_L \sqrt{\omega_L^2 - v^2}} \int_{\omega_L}^{\infty} \frac{|\log R(\omega)| d\omega}{\omega^2 - u^2}$$

soit

$$\frac{E_3}{E_1} < \frac{u}{\omega_L} \sqrt{\frac{u^2 - v^2}{\omega_L^2 - v^2}}$$

u étant inférieur à ω_L on voit que E_3/E_1 est majoré par une quantité inférieure à 1 et qui est représentée ci-dessous pour $v = 0,1 \omega_L$ (voir fig.)

Supposons maintenant que R ne soit pas connu sur l'intervalle $[0, \omega_m]$ et comparons les erreurs correspondantes E_1 et E_2 des formules (1) et (2 a)

$$E_1 = \frac{u}{\pi} \int_0^{\omega_m} \frac{|\log(R(\omega))| d\omega}{u^2 - \omega^2}$$

$$E_2 = \frac{u}{\pi} \sqrt{v^2 - u^2} \int_0^{\omega_m} \frac{|\log(R(\omega))| d\omega}{(u^2 - \omega^2) \sqrt{v^2 - \omega^2}}$$

ici encore E_c/E_1 est majoré par une quantité inférieure à 1 qui vaut $\left(\frac{v^2 - u^2}{v^2 - \omega_m^2} \right)^{\frac{1}{2}}$

que l'on a représenté ci-dessous pour $\omega_m = 0,1 v$ (voir fig.)

Il est aussi intéressant de comparer les erreurs résultant, dans le calcul de Θ d'une erreur sur la mesure de R faite dans une région $[a, b]$ (par exemple $[a, b]$ est un domaine où R est très faible). Des majorations analogues à celles qui viennent d'être utilisées montrent que c'est la formule (3) qui donne le moins d'erreur pour $u < a$ que pour $u > b$ la formule (2) est plus avantageuse.

On voit ainsi, que compte tenu des résultats disponibles, de leur qualité et du domaine étudié, on est conduit à utiliser l'une ou l'autre des relations d'inversion en cherchant à tirer le meilleur parti possible de la rapidité de leur convergence.

Un autre point important, à examiner maintenant, c'est la possibilité d'accéder expérimentalement au déphasage, dans les régions de transparence, et de chercher quelle précision on peut espérer pour ces données.

En fait la grandeur directement accessible est la transmission d'une lame d'épaisseur convenable. On en déduit sans difficulté l'indice d'extinction K, après correction des pertes par réflexion et, éventuellement en tenant compte des interférences. Par contre le déphasage ne peut être calculé aussi simplement puisque de l'équation de Fresnel

$$\rho = \sqrt{R} e^{j(\pi - \Theta)} = \frac{1 - n + jK}{1 + n - jK}$$

on en déduit

$$\sin \Theta + K \cos \Theta = K \frac{1 + R}{2 \sqrt{R}} \quad (4)$$

équation qui ne permet de calculer Θ que si l'on connaît K et R.

Le problème est simple si les mesures de K et R peuvent être faites toutes les deux dans de bonnes conditions. C'est le cas, dans la région du spectre qui est loin du rayon restant. Et, de ce point de vue, la relation (3 a) est d'une utilisation commode.

Par contre, le problème des minima de R reste entier puisque l'existence du dénominateur du second membre de (4) de $\sqrt{R}$ qui est mal connu empêche de



calculer correctement Θ .

Pour remédier à cette difficulté, nous avons résolu le système constitué par les équations (2 b) et (4) dans lequel R est connu dans l'intervalle $[0, v]$ et K dans l'intervalle $[v, \infty]$.

La résolution se fait par itération en utilisant des techniques purement numériques, la valeur de départ de R dans l'intervalle $[v, \infty]$ étant la valeur mesurée. Les données utilisées sont alors R dans $[0, v]$ et K dans $[v, \infty]$.

L'expérience montre que le processus d'itération converge assez vite, et que la valeur obtenue pour R coïncide bien avec la valeur mesurée dans les limites d'incertitudes.

Remarquons encore que l'équation (4) donne deux solutions en Θ pour chaque couple de valeurs de R et K. Le choix entre les deux branches doit être fait en prenant la détermination de Θ qui s'annule avec K aux grandes fréquences.

Application aux oxydes alcalino-terreux

Compte tenu des renseignements expérimentaux disponibles, nous avons pu appliquer la méthode 1 aux trois composés à 300 K et 17 K. La méthode 3 aux oxydes de Ca et Sr à la température ordinaire, et la méthode 2 à l'oxyde de calcium à 300 K et 90 K. Les résultats correspondants pour la constante diélectrique sont représentés figures (6,7,8).

Compte tenu des remarques faites ci-dessus sur les domaines spectraux dans lesquels les différentes méthodes sont utilisables, les valeurs de ν_L et ν_T déduites de ces calculs sont comparées dans le tableau ci-dessous à celles que fournit le modèle de Drude.

	Ca O		Sr O		Ba O	
	300 K	16 K	300 K	16 K	300 K	16 K
ν_L	304	302	234	224	132	130
	311	302	229	224	146	
	<u>310</u>		<u>223</u>			
ν_T	580	575	480	485	425	431
	585	582	472	478	440	
	<u>580</u>	<u>575</u> (90 K)				

La 1^o ligne donne la valeur déduite de la formule 1

la 2^o " " " " du modèle de Drude

la 3^o " " " " des formules 2 ou 3

Remarque : Ici encore l'oxyde de baryum pose un problème particulier qui fait que les résultats déduits des méthodes d'inversion sont peu sûrs. Si l'on admet en effet la présence d'une couche superficielle de carbonate, les déphasages à la réflexion ne sont pas déterminés par l'indice de l'oxyde mais par le phénomène d'interférence, à la surface, entre les rayons réfléchis sur les différents diop-
tres.

Analyse des résultats

Si l'on excepte le cas de l'oxyde de baryum, la dispersion des résultats, quoique supérieure à la résolution obtenue dans les mesures spectroscopiques est relativement faible, compte tenu des différences entre les méthodes utilisées. (Les valeurs qui nous semblent les plus sûres sont soulignées dans le tableau). Ces fréquences nous permettent de déterminer pour chaque composé la charge efficace.

Nous pouvons utiliser pour cela la relation de Szigeti.

$$qe = \frac{3e}{\epsilon_n + 2} v_L [(\epsilon_0 - \epsilon_n) \pi \mu v_a]^{1/2}$$

où q est la charge efficace - e la charge de l'électron
 c la vitesse de la lumière
 μ la masse réduite
 v_a le volume de la maille réduite
 v_L le nombre d'onde de la vibration transverse optique.

Ceci suppose évidemment que l'on connaisse ϵ_0 et ϵ_n . Mais il est possible d'utiliser la relation de L.S.T., pour donner de q l'expression

$$q'e = \frac{3e}{\epsilon_n + 2} (v_L^2 - v_L'^2)^{1/2} (\pi \mu v_a \epsilon_n)^{1/2}$$

où v_L est le nombre d'onde de la vibration longitudinale.

Enfin une autre évaluation de la charge efficace peut être faite en utilisant les modèles de Drude ou Lorentz dans lesquels les forces d'oscillateurs sont liées à cette charge. Pour le modèle de Drude, et en ne retenant que l'oscillateur principal on trouve ainsi :

$$q''e = \frac{3e}{\epsilon_n + 2} B_1^{1/2} (\pi \mu v_a)^{1/2}$$

ou B_1 est la force de l'oscillateur.

Le tableau qui suit résume ces différentes données pour les trois oxydes à la température de 300 K.

	ν_L (cm^{-1})	ν_L (cm^{-1})	ϵ_0	ϵ_∞	q	q'	q''
Ca O	310	580	11.1	3.33	1.21	1.28	1,28
Sr O	223	480	13.1	3.46	1.22	1.33	1,28
Ba O	132	425	29 +	3.61	1.38	1.45	1,49

La comparaison de ces valeurs permet les remarques suivantes.

Les valeurs de q' et q'' sont assez voisines dans tous les cas, ce qui traduit le fait que le modèle de Drude représente assez correctement les valeurs de l'indice dans la région de dispersion. Par contre les valeurs obtenues pour q sont assez différentes de q' et q'' ce qui traduit le fait que ces cristaux ne vérifient pas la relation de L.S.T, ou encore que le modèle de Drude (qui vérifie lui cette relation pour les amortissements faibles, ne représente pas correctement la constante diélectrique statique.

Il est aussi intéressant de comparer les résultats obtenus pour les différents oxydes. Nous voyons alors que l'ionicté est croissante du calcium au baryum, et que le calcium et le strontium ont à peu près le même comportement. Ceci est en accord avec ce que laisse prévoir l'électronégativité des cations. Ce résultat toutefois, est contraire à celui que trouvent L. et D.B. Sirdeshmukh ++ mais il semble que les valeurs utilisées par ces auteurs en particulier pour la compressibilité, ne sont pas confirmées par des mesures récentes de Zarembovitch et F. Michard +++ lorsque un seul mode est actif en I.R.

Nous avons vu les imperfections du modèle de Drude. En fait les théories modernes de l'anharmonicité donnent de la constante diélectrique une forme assez voisine ++++

$$\epsilon_{(\omega)} = \epsilon_\infty + \frac{\omega_{ro}^2 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\omega_r^2 - \omega^2 + 2\omega_r (\Delta(\omega) - i\Gamma(\omega))}$$

+ M. Rousseau Communication particulière

++ L. Sirdeshmukh, D. B. Sirdeshmukh, Curr. Sci. 41, 15, 558 (1972)

+++ A. Zarembovitch, F. Michard, M. Rousseau, J. Phys. C 6, 33, 139 (1972)

++++ voir par exemple les articles de H. Biltz et R.A Cowley dans phonons in perfect lattices and in lattices with point imperfection Oliver et Boyd (1966)

avec comme différence essentielle le fait que Δ et Γ sont maintenant des fonctions de la fréquence.

Cette forme de la constante diélectrique peut être obtenue en ne considérant que la partie mécanique de l'anharmonicité, c'est à dire en négligeant les termes du moment électrique quadratiques par rapport aux déplacements. Tenir compte de ces différents effets en même temps amène à définir plusieurs fonction de Green que les seules mesures de ϵ ne peuvent pas distinguer.

En connaissant la constante diélectrique sur tout le spectre, il est possible d'en déduire Δ et Γ . En fait la détermination de Δ soulève des difficultés mais Γ peut être déterminé avec assez de précision :

$$\Gamma(\omega) = \frac{-\omega_{ro}^2}{2\omega_r} \cdot \text{Im} \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon - \epsilon_\infty} \right)$$

le rapport ω_{ro}^2 / ω_r est difficile à déterminer, mais comme il est constant les variations de $\Gamma(\omega)$ sont bien déterminées par la partie imaginaire de $\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon - \epsilon_\infty}$

D'autre part l'ordre de grandeur de ω_{ro}^2 / ω_r est ω_r

Les valeurs de $\Gamma(\omega)$ pour l'oxyde de calcium sont représentées figure (9) à 300 K et 90 K. Elles sont déduites de l'analyse des résultats de transmission de Jacobson et Nixon, et de nos propres mesures du coefficient de réflexion, par la deuxième méthode d'inversion.

L'interprétation de ces résultats nous amène à étudier maintenant de façon plus détaillée la dynamique des réseaux de ces composés.

Il y a au moins deux méthodes, très différentes pour aborder les problèmes de dynamique des réseaux. L'une consiste à chercher, par les méthodes de la mécanique quantique, à calculer les termes du développement de l'hamiltonien d'un cristal par rapport aux coordonnées des noyaux. C'est la méthode microscopique, et nous ne l'aborderons pas.

Une autre méthode, consiste à se donner à priori une forme de ce développement, dépendant de paramètres inconnus, que l'on ajuste, à posteriori de façon à vérifier certains résultats expérimentaux. C'est la méthode des modèles, et c'est celle que nous avons utilisée.

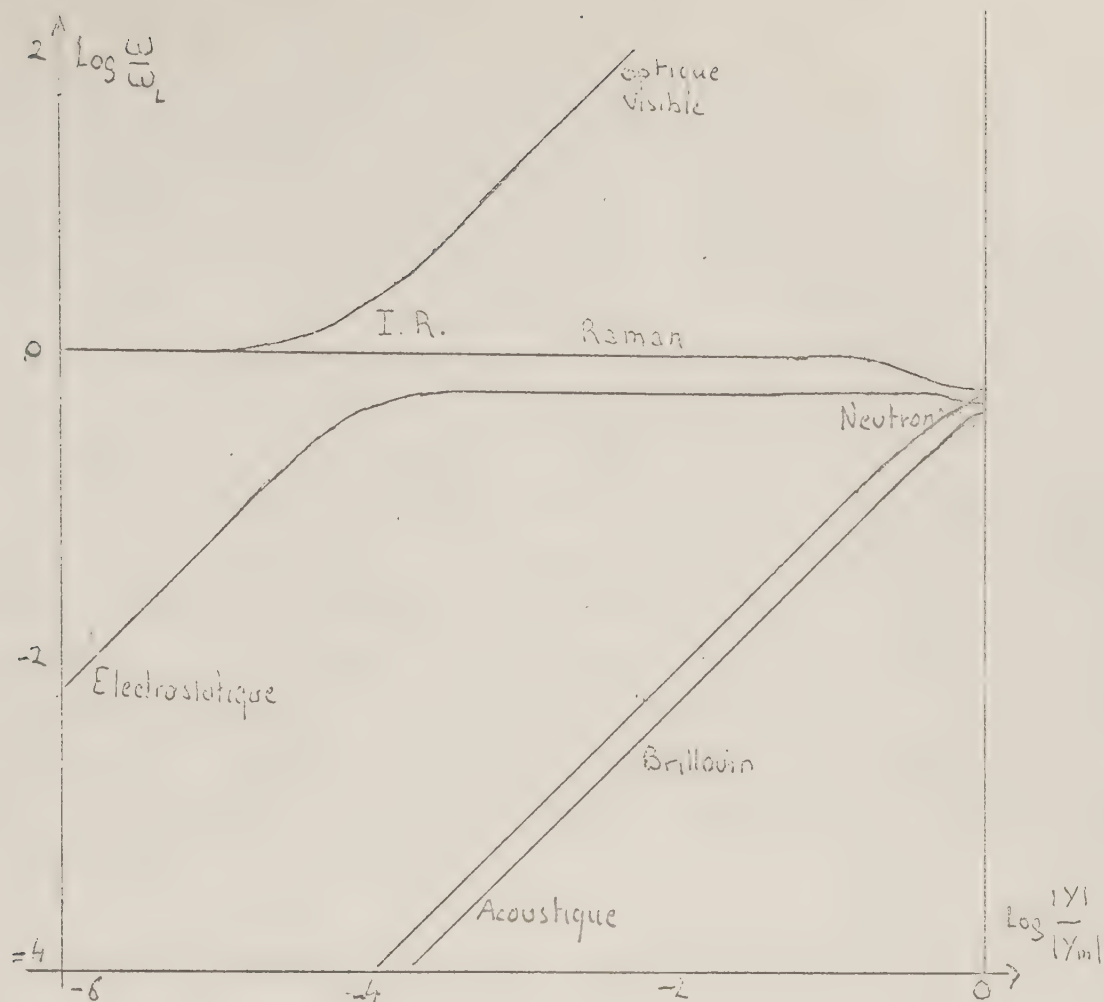
Avant de décrire les modèles que nous avons utilisés, nous allons passer en revue les différents résultats expérimentaux disponibles, pour voir de quelle façon on peut ajuster un modèle, et quel est le sens physique de l'opération. Nous donnerons ensuite les résultats concernant les oxydes alcalino terreux.

DONNEES EXPERIMENTALES SUR LA DYNAMIQUE

Nous pouvons classer ces renseignements en deux catégories : ceux pour lesquels le processus mis en jeu fait intervenir un seul phonon, et ceux pour lesquels plusieurs phonons (en général une infinité) interviennent à la fois.

En fait cette distinction doit être exprimée de façon un peu plus précise, puisque dans un cristal anharmonique il n'y a pas de processus à un seul phonon, tous les mécanismes d'interaction faisant intervenir, par le jeu des processus virtuels un grand nombre de phonons. Néanmoins, nous rangeons dans cette catégorie les mécanismes qui ne feraient intervenir qu'un phonon dans un cristal purement harmonique.

Le schéma qui suit représente ces différents types d'expériences, suivant les régions de l'espace $\omega, |y|$.



Du point de vue qui nous intéresse ici, c'est à dire pour un cristal harmonique les renseignements les plus nombreux proviennent de la diffusion inélastique des neutrons lents, les autres méthodes, fournissant essentiellement un petit nombre de données : $\xi_0, \xi_m, \omega_t, \omega_L$ et les constantes élastiques C_{ij} . Quant à la diffraction inélastique des rayons X, elle ne fournit pas de renseignement très simple car les variations d'énergie du photon X dans l'interaction sont inaccessibles à la mesure.

La deuxième catégorie de résultats expérimentaux mettant en jeu un grand nombre de phonons comprend une grande variété de mesures : absorption optique du 2^e ordre, diffraction Raman de 1^{er} ordre, spectres induites par des défauts ou des impuretés, chaleurs spécifiques de réseau, coefficients de dilatation etc....

En général, les grandeurs ainsi mesurées, peuvent s'exprimer comme des produits d'une probabilité de transition par une densité d'état. La quantité intéressant la dynamique est ainsi une densité d'état à un ou plusieurs phonons. Toutefois, mis à part le cas des chaleurs spécifiques, on connaît en général très mal la probabilité de transition ce qui fait que les seules quantités accessibles sont en général les singularités des fonctions densités. On peut en déduire, lorsque on sait identifier ces singularités, les fréquences de modes de vibration pour certains points de haute symétrie du bord de la zone de Brillouin.

Jusqu'ici nous nous sommes intéressés seulement aux fréquences. Les autres quantités intéressant la dynamique sont les vecteurs de polarisation correspondant à chaque mode. Pour les points de haute symétrie de la zone de Brillouin, ces vecteurs sont déterminés par les conditions de symétrie, mais ce n'est pas le cas en général. Nous allons voir comment on peut obtenir des renseignements sur ces vecteurs à l'aide de la diffusion inélastique des neutrons :

Le facteur de structure correspondant à la diffusion inélastique par un phonon est de la forme +

$$F(Q) = \sum_K b_K \left(\frac{K}{2N m_K \omega} \right)^{\frac{1}{2}} (Q \cdot \vec{e}_K) \exp(-W_{K(Q)} + 2\pi i (Q - \gamma) \cdot r_K)$$

où Q est le transfert d'impulsions du neutron

b_K la longueur de cohérence associée à l'atome K

$W_{K(Q)}$ est le facteur de Debye Weller

r_K est la position de l'ion K

L'intérêt de cette relation est que pour une même valeur de γ on peut mesurer $F(Q)$ pour des points différents correspondants aux différentes zones de Brillouin du cristal. C'est ainsi que l'on peut mesurer le produit scalaire du vecteur $e_{K\alpha}$ (vecteur à 3 g composantes) par les vecteurs

$$Q_\alpha b_K \left(\frac{K}{2N m_K \omega} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-W_{K(Q)} + 2\pi i (Q - \gamma) \cdot r_K)$$

en choisissant g vecteurs Q différents on peut ainsi trouver une base dans l'espace vectoriel des vecteurs de polarisation qui permettent de déterminer les $\vec{e}_K$

+ B.N. Brockhouse dans "Phonons in perfect lattices" Oliver et Boyd (1966)

Toutefois, comme seul le module de $F(Q)$ est mesurable, il faut faire les mesures pour 6 g vecteurs Q différents dans le cas où les vecteurs de polarisation sont complexes.

En fait cette méthode est d'un emploi difficile parce qu'elle suppose des mesures d'intensités et aussi parce qu'elle suppose, pour être applicable que l'on connaisse à priori les longueurs de cohérence et les facteurs de Debye Weller. Elle n'a pu être appliquée qu'à des cas très simples †

Une autre possibilité pour accéder aux vecteurs de polarisation est de mesurer, pour un point donné de la zone de Brillouin, les fréquences correspondant à des cristaux formés d'isotopes différents. Du point de vue expérimental ceci est beaucoup plus facile que les mesures d'intensité envisagées ci-dessus. Nous allons voir cependant qu'il n'est pas possible d'en déduire complètement les vecteurs propres.

Le problème peut être posé de la façon suivante :

La matrice de Fourier pour le point y de la zone de Brillouin peut s'écrire :

$$D_{\alpha\beta, \kappa\kappa'}(y) = \sum_p (m_\kappa m_{\kappa'})^{-\frac{1}{2}} e^{-2\pi i y \cdot r_{\kappa\kappa'}^{pe}} \Phi_{\alpha\beta, \kappa\kappa'}^{pe}$$

soit sous forme matricielle

$$D(y) = \beta \bar{\Phi}(y) \beta$$

$$\text{ou } \beta = \begin{vmatrix} \beta_1 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \beta_1 & & \\ \vdots & & \beta_1 & \\ \vdots & & & \beta_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1/\sqrt{m_1} & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 1/\sqrt{m_1} & & \\ & & 1/\sqrt{m_1} & \\ & & & 1/\sqrt{m_2} \end{vmatrix}$$

† B.N. Brockhouse, L.N. Becka, K.R. Raa, A.D.B. Woods; inelastic scattering of neutrons in solid and liquids. Bombay (1963)

Nous supposons que nous pouvons déterminer les valeurs propres ω_A^2 de $D(y)$ pour chaque valeur de $\beta_A = (m_A)^{-1/2}$ et nous nous demandons s'il est possible d'en déduire les vecteurs propres e_A de composantes, $e_{\alpha(A)}$.

Soit $T(y)$ une matrice de la forme

$$\begin{vmatrix} \boxed{R_1} & 0 & \dots \\ 0 & \boxed{R_2} & \\ \vdots & & \ddots \end{vmatrix}$$

ou $R_1, R_2, \dots, R_g$ sont des matrices orthogonales 3×3

On a alors :

$$D'(y) = T D(y) \tilde{T} = T \beta \Phi(y) \beta \tilde{T} = \beta T \Phi(y) \tilde{T} \beta$$

$$\text{et } D'(y) T e_s = T D(y) \tilde{T} T e_s = \omega_s^2 T e_s$$

La matrice $D'(y)$ possède ainsi, quels que soient les β_i les mêmes valeurs propres que la matrice $D(y)$ mais pas les mêmes vecteurs propres.

Il n'est donc pas possible connaissant uniquement les fréquences de déterminer les vecteurs propres. Cependant, les transformations T envisagées conservent pour les vecteurs propres les quantités

$$\sum_{\alpha} |e_{\alpha(A)}|^2 = P_{KAA}$$

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha(A)} e_{\alpha(A')}^* = P_{KAA'}$$

c'est à dire que les modules des vecteurs de polarisation de chaque atome, et les directions relatives des vecteurs de polarisation appartenant à des modes différents, sont conservés dans les transformations T envisagées.

Nous allons montrer que ces quantités sont effectivement accessibles à l'expérience, c'est à dire que les transformations T envisagées sont les seules qui transforment une solution D en une autre.

Supposons donc que deux matrices dynamiques $D(y)$ et $D'(y)$ correspondent aux coefficients de forces $\Phi(y)$ et $\Phi'(y)$ donnent les mêmes fréquences pour tous les composés isotopiques d'un même cristal, c'est à dire qu'il existe une transformation unitaire U qui transforme D en D' pour tout β

$$\beta \Phi \beta = U \beta \Phi' \beta U$$

La transformation U existe pour tout β mais elle dépend de β . Pour deux valeurs β_1, β_2 de β on a donc :

$$\beta_1 \bar{\Phi} \beta_1 = U_1 \beta_1 \bar{\Phi} \beta_1 \tilde{U}_1$$

$$\beta_2 \bar{\Phi} \beta_2 = U_2 \beta_2 \bar{\Phi} \beta_2 \tilde{U}_2$$

en écrivant β_2 sous la forme $\beta_2 \beta_1^{-1} \beta_1$ la deuxième ligne s'écrit :

$$\beta_1 \bar{\Phi} \beta_1 = \beta_1 \beta_2^{-1} U_2 \beta_2 \beta_1^{-1} \beta_1 \bar{\Phi} \beta_1 \beta_1^{-1} \beta_2 \tilde{U}_2 \beta_2^{-1} \beta_1$$

soit $U_1 = S^{-1} U_2 S$ avec $S = \beta_2 \beta_1^{-1} = \frac{\tilde{U}_2}{S}$

en prenant la transposée et l'inverse de cette ligne on trouve

$$\tilde{U}_1 = S \tilde{U}_2 S^{-1} \quad U_1^{-1} = \tilde{U}_1 = S^{-1} \tilde{U}_2 S$$

on en déduit $U_2 S^2 = S^2 U_2$

C'est à dire que U_2 commute avec toutes les matrices S^2 , et il est évidemment de même pour U_1 . Les vecteurs propres de U_2 sont donc les vecteurs propres de S^2 , c'est à dire des vecteurs de la forme

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \alpha \\ \beta \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \text{ etc...}$$

Les seules transformations U possibles sont donc les transformations T envisagées ci-dessus.

Il nous reste à voir comment on peut accéder expérimentalement aux quantités $P_{\alpha\beta}$. Pour cela nous allons montrer que ces quantités sont reliées aux dérivées des fréquences par rapport aux quantités β_i , c'est à dire aux dérivées des fréquences par rapport aux masses puisque

$$\frac{\partial \omega_i^2}{\partial \beta_i} = - \frac{e_i}{\beta_i^3} \frac{\partial \omega_i^2}{\partial m_i}$$

en utilisant les notations de Dirac, nous écrirons :

$$\omega_j^2 = \langle e_j | \beta | \bar{\Phi} | \beta | e_j \rangle$$

$$\frac{\partial \omega_j^2}{\partial \beta_i} = \left(\langle \frac{\partial e_j}{\partial \beta_i} | \beta | \bar{\Phi} | \beta | e_j \rangle + \langle e_j | \frac{\partial \beta}{\partial \beta_i} | \bar{\Phi} | \beta | e_j \rangle \right) + q.c.$$

Le premier terme est tout simplement $\omega_j^2 \langle \frac{\partial e_j}{\partial \beta_i} | e_j \rangle$ et son conjugué $\langle \omega_j^2 e_j | \frac{\partial e_j}{\partial \beta_i} \rangle$

Leur somme est évidemment nulle. Pour évaluer le second terme, remarquons que

$$\frac{\partial \beta}{\partial \beta_i}$$

est une matrice diagonale de la forme

$$\frac{\partial \beta}{\partial \beta_i} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 1 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 1 & 1 & 0 & \dots \end{vmatrix}$$

Ce second terme peut s'écrire

$$\langle e_s | \frac{\partial \beta}{\partial \beta_i} | \beta^{-1} \beta | \bar{0} | \beta | e_s \rangle = \omega_s^2 \langle e_s | \frac{\partial \beta}{\partial \beta_i} | \beta^{-1} | e_s \rangle = \frac{\omega_s^2}{\beta_i} P_{ss}$$

On a donc

$$\frac{\partial \omega_s^2}{\partial \beta_i} = \frac{2 \omega_s^2}{\beta_i} P_{ss}$$

On démontrerait par des méthodes analogues que

$$\frac{\partial^2 \omega_s^2}{\partial \beta_i^2} = \frac{1}{\omega_s^2} \left(\frac{\partial \omega_s^2}{\partial \beta_i} \right)^2 - \frac{1}{\beta_i} \frac{\partial \omega_s^2}{\partial \beta_i} + \frac{4 \omega_s^2}{\beta_i^2} \sum_{\omega_{s'} \neq \omega_s} \frac{\omega_s^2 + \omega_{s'}^2}{\omega_s^2 - \omega_{s'}^2} |P_{ss'}|^2$$

Dans le second membre de cette équation, la somme est à prendre pour tous les modes s' de fréquence différente de s . Lorsque la fréquence s est dégénérée, ceci signifie qu'on a choisi les vecteurs propres $|e_s\rangle$ de façon que $\frac{\partial |e_s\rangle}{\partial \beta_i}$ soit orthogo-

nal au sous espace vectoriel engendré par la valeur propre ω_s^2

La relation ci-dessus est un cas particulier de la relation

$$\frac{\partial^2 \omega_s^2}{\partial \beta_i \partial \beta_j} = \frac{1}{\omega_s^2} \left(\frac{\partial \omega_s^2}{\partial \beta_i} \right) \left(\frac{\partial \omega_s^2}{\partial \beta_j} \right) - \frac{\delta_{ij}}{\beta_i} \frac{\partial \omega_s^2}{\partial \beta_i} + \frac{2 \omega_s^2}{\beta_i \beta_j} \sum_{\omega_{s'} \neq \omega_s} \frac{\omega_s^2 + \omega_{s'}^2}{\omega_s^2 - \omega_{s'}^2} [P_{js'} P_{is's} + P_{js's} P_{is's}]$$

Ces relations permettent dans les cas simples de déterminer complètement les quantités $|P_{ss'}|^2$. Ce sont en effet les quantités mesurables, puisque les vecteurs $|e_s\rangle$ sont définis à une phase près.

En ce qui concerne, les constantes de forces elles-mêmes, ou plutôt leur transformée de Fourier, les quantités que l'on peut déterminer sont celles qui sont invariantes dans la famille des transformations T. Les tenseurs 3×3 $\Phi_{\kappa\kappa'}^{(\gamma)}$ se transforment de la façon suivante

$$\Phi'_{\kappa\kappa'} = R_{\kappa} \Phi_{\kappa\kappa'} \tilde{R}_{\kappa'}$$

Pour $K = K'$ $\bar{\Phi}$ possède 3 invariants : son déterminant, sa trace et la somme des mineurs des éléments diagonaux;

Pour $K \neq K'$ nous obtenons aussi 3 invariants pour la matrice $\bar{\Phi}_{KK'}$ en écrivant que

$$\bar{\Phi}_{KK'}' \bar{\Phi}_{KK'}' = \bar{\Phi}_{KK'}' \bar{\Phi}_{KK'}' \approx R_K \bar{\Phi}_{KK'} \widehat{R}_K R_{K'} \bar{\Phi}_{K'K} \widehat{R}_{K'} = R_K \bar{\Phi}_{KK'} \bar{\Phi}_{K'K} \widehat{R}_{K'}$$

Ici encore le déterminant, la trace, et la somme des mineurs diagonaux de $\bar{\Phi}_{KK'}' \bar{\Phi}_{KK'}'$ sont invariants.

De façon générale, on retrouvera ces trois invariants pour tous les produits du genre

$$\bar{\Phi}_{K_1 K_1'} \bar{\Phi}_{K_2 K_2'} \dots \bar{\Phi}_{K_n K_n'} \bar{\Phi}_{K_n K_n'}$$

Du point de vue expérimental, les renseignements accessibles par la méthode des dérivées isotopiques sont plus faciles à obtenir que l'analyse des facteurs de structure de la diffusion des neutrons. Elle n'a pourtant été appliquée encore qu'à peu de composés. C'est qu'il est difficile d'obtenir des dérivés isotopiques variés et purs, et les variations de fréquences, sauf pour les atomes les plus légers sont difficiles à mesurer correctement.

CRITIQUE DE LA METHODE DES MODELES

Jusqu'à une date récente, on pensait généralement que si un modèle de forces donnait avec assez de précision les fréquences mesurées par les différentes techniques dans l'ensemble de la zone de Brillouin, c'est que les constantes de forces utilisées dans ce modèle étaient correctes. En 1971, Leigh, Sziget, et Tewary [†] ont montré qu'il n'en était rien, et que même un modèle donnant exactement toutes les fréquences pour tous les points de la zone de Brillouin avait de grandes chances de ne pas donner des valeurs correctes pour les constantes de forces.

De façon plus précise soit $D(y)$ la matrice de Fourier du cristal

[†] R.S. Leigh, B.Szigeti, V.K. Tewary ; Proc. Roy. Soc. A 320, 505 (1971)

et $T(y)$ une famille de transformation orthogonales dans l'espace vectoriel des vecteurs de polarisation, conservant la symétrie du cristal c'est à dire

$$T_{(y)}^{-1} = \widetilde{T}_{(y)}$$

et

$$T_{(y)} = S_{(y)} T_{(y)} \widehat{S}_{(y)}$$

pour toute symétrie $S(y)$ du groupe de y .

Alors la matrice

$$D_{(y)}^+ = T_{(y)} D_{(y)} \widetilde{T}_{(y)}$$

possède exactement les mêmes vecteurs propres que $D(y)$ bien qu'elle corresponde à des constantes de forces différentes. (Ce résultat a été établi sous une forme différente, mais équivalente par Leigh, Szigeti et Tewary, qui donnent aussi la méthode de construction des transformations $T(y)$, ainsi qu'un exemple d'application de ces résultats).

Ce résultat revient à dire qu'un modèle ne représente correctement les interactions que s'il donne correctement les fréquences, mais aussi les vecteurs de polarisations.

Malheureusement, on ne dispose pas en général de données expérimentales sur ces vecteurs de polarisation et d'ailleurs, si on les connaissait tous, on n'aurait plus besoin d'avoir recours à un modèle, puisque les constantes de forces s'obtiendraient tout simplement par transformée de Fourier inverse.

Un modèle doit donc être considéré comme une représentation imparfaite de la réalité, mais qui possède l'avantage d'être beaucoup plus simple que l'objet étudié, et c'est en cela que consiste son intérêt. Les critères d'appréciation, en la matière, doivent donc être autant de simplicité que de validité.

ETUDE D'UN MODELE DYNAMIQUE

Les oxydes alcalino terreux de structure Na Cl ont déjà fait l'objet de nombreuses études du point de vue dynamique, en particulier les oxydes de magnésium et calcium, pour lesquels on dispose de beaucoup de données expérimentales.

La plupart des auteurs † utilisent le modèle à coquille rigide de Woods ou le modèle à coquille pulsante de Schröder ††.

L'oxyde de strontium n'a fait l'objet que de très peu de travaux (ceux de J.P. Mon en particulier) et l'oxyde de baryum n'a été étudié, à notre connaissance par aucun autre auteur que nous-même †††. Ceci est dû au manque de renseignements expérimentaux sur ces composés jusqu'à une date récente.

Le modèle que nous allons décrire contient deux types de forces, correspondant aux interactions à courts rayons d'action et à longs rayons d'action.

Interactions à courte portée

Ces interactions doivent rendre compte du fait que les cristaux étudiés (Mg O et Ca O en particulier) ne vérifient pas la relation de Cauchy, ce qui entraîne l'existence de forces non centrales. Nous avons introduit ces forces non centrales par l'intermédiaire d'interactions à trois corps.

D'autre part nous avons limité la portée des interactions aux premiers voisins Métal-Oxygène, et aux seconds voisins Oxygène-Oxygène. Les systèmes de trois corps sont donc les triplets O-Me-O uniquement (Me représente le cation et O l'anion)

† J.P. Mon Phys. Stat. Sol. 33 (1969)

Thèse Paris (1969)

G. Peckham, Proc. Phys. Soc. 90, 654 (1967)

M.P. Verma, B. Dayla, Phys. Stat. Sol. 19, 751 (1967)

M.J.L. Sangster, G. Peckham, D.H. Saunderson ; J. Phys. C.3, 1026 (1970)

D.H. Saunderson, G.E. Peckham ; International Conférence, Rennes (1971)

P.R. Vijayaraghavan, Marsongkohadi, P.K. Iyengar. Symposium, on neutron inelastic scattering Grenoble (1972)

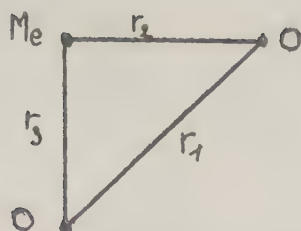
M.J.L. Sangster, J. Phys. Chem. Solids. 34, 355 (1973)

†† A.D. Woods, W. Cochran, B.N. Brockhouse, Phys. Rev. 119, 980 (1960)

A.D. Woods, B.N. Brockhouse, R.A. Cowley, W. Cochran ; Phys. Rev, 131, 1025 (1963)

U. Schröder, Sol. State Comm. 4. 347 (1966)

††† M. Galtier, A. Montaner, International conférence Rennes (1971)



Pour chaque triplet l'énergie potentielle est ainsi une fonction des trois distances r_1 r_2 r_3 et, dans l'approximation harmonique peut s'exprimer à l'aide des dérivées premières et secondes par rapport aux distances;

$$V_1^1 = \frac{\partial V}{\partial r_1}$$

$$V_2^1 = \frac{\partial V}{\partial r_2} = \frac{\partial V}{\partial r_3}$$

$$V_1^2 = \frac{\partial^2 V}{\partial r_1^2}$$

$$V_2^2 = \frac{\partial^2 V}{\partial r_2^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial r_3^2}$$

$$V_3^2 = \frac{\partial^2 V}{\partial r_1 \partial r_2} = \frac{\partial^2 V}{\partial r_1 \partial r_3}$$

$$V_4^2 = \frac{\partial^2 V}{\partial r_2 \partial r_3}$$

Ces 6 dérivées forment un ensemble de paramètres permettant de décrire des interactions centrales et non centrales entre premiers et seconds voisins. Les quatre premiers correspondent à des forces centrales et les deux derniers à des forces non centrales.

L'énergie du cristal peut maintenant être écrite sous la forme d'une somme sur tous les triplets et on déduit ainsi les coefficients de forces entre atomes. En désignant par a la longueur de la maille cubique, on trouve pour un atome d'oxygène et son premier voisin sur Ox

$$\Phi_{ax} = -4 \left(V_2^2 + \frac{V_3^2}{\sqrt{2}} \right)$$

$$\Phi_{yy} = \Phi_{zz} = -8 \frac{V_2^1}{a} + 2 \frac{V_3^2}{\sqrt{2}}$$

$$\Phi_{xy} = \Phi_{yz} = \Phi_{zx} = 0$$

Pour deux atomes d'oxygène seconds voisins du plan xoy on trouve de même

$$\Phi'_{xx} = \Phi'_{yy} = -2 \left(\frac{V_1'}{a\sqrt{2}} + \frac{V_1^2}{2} + \frac{V_3^2}{\sqrt{2}} \right)$$

$$\Phi'_{xy} = -\frac{V_1'}{a\sqrt{2}} + V_1^2 + \frac{V_3^2}{\sqrt{2}} + V_4^2$$

$$\Phi'_{zz} = -4 \frac{V_1'}{a\sqrt{2}}$$

$$\Phi'_{xz} = \Phi'_{yz} = 0$$

Dans ce modèle, les anions et les cations sont a priori considérés comme ayant des rôles différents. On pourrait tout aussi bien considérer des triplets Me-O-Me et en déduire des constantes de forces entre seconds voisins Me-Me. Nous avons effectivement essayé cette possibilité pour Mg O, mais elle n'a pas permis d'ajuster convenablement les courbes de dispersion avec les résultats donnés par la diffraction des neutrons.

Ceci nous laisse penser que ce sont bien les atomes d'oxygènes qui sont responsables des forces non centrales dans ces composés. De même nous avons constaté que l'on pourrait rendre compte correctement de la réalité en posant $V_3^2 = 0$ ce qui revient à considérer les interactions Métal oxygène comme centrales.

Ceci nous laisse au total cinq paramètres à déterminer pour décrire les interactions à courte portée dans ces cristaux.

Interactions à longue portée

Ces interactions sont les interactions de type Coulombien entre le champ et les moments dipolaires placés en chaque site, provenant de la polarisation et de la déformation des ions. Nous avons vu qu'elles sont parfaitement définies lorsqu'on connaît l'expression des moments dipolaires en fonction du champ et des déplacements relatifs des ions voisins.

Nous avons donc posé

$$P_i = \alpha_i E_i + q_i u_i + P_i^d$$

Les α_i représentent les polarisabilités des ions dans le champ et sont ici des scalaires, de même que les charges q_i .

Les moments de déformation P_i^d sont ceux que propose Hardy + pour les halogénures alcalins.

Dans l'hypothèse de Hardy, chaque ion porte des dipôles dirigés dans les directions de ses premiers voisins et dont les intensités ne sont fonction que des distances entre l'ion et ses voisins

$$P_i^d = \sum_J \frac{\vec{r}_{iJ}}{r_{iJ}} M_{iJ}(r_{iJ})$$

où J représente les 6 premiers voisins

En regardant dans P_i^d que les termes linéaires en fonction des déplacements on voit que P_i^d peut s'exprimer à l'aide des quantités

$$\gamma_1 = \frac{M_1}{r} \quad \gamma_1' = \frac{\partial M_1}{\partial r} \quad \text{pour l'oxygène}$$

$$\gamma_2 = \frac{M_2}{r} \quad \gamma_2' = \frac{\partial M_2}{\partial r} \quad \text{pour le métal}$$

Avec ces notations, la contribution au moment dipolaire provenant des premiers voisins situés sur Ox s'écrit

$$\begin{vmatrix} \gamma_i' & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_i & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_i \end{vmatrix} (u_J - u_i)$$

et les autres termes s'obtiennent par permutation des indices.

Au total les interactions coulombiennes sont décrites à l'aide de 7 paramètres $q, \gamma_1, \gamma_1', \gamma_2, \gamma_2', \alpha_1, \alpha_2$

En utilisant le calcul de forces décrit dans la première partie on trouve pour la partie coulombienne de la matrice dynamique

$$D^c = M^{-\frac{1}{2}} (Q + S) \alpha^{-\frac{1}{2}} \left[\left(I - \alpha^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4\pi}{V_0} \gamma + K \right) \alpha^{\frac{1}{2}} \right)^{-1} - I \right] \alpha^{-\frac{1}{2}} (Q + \tilde{S}) M^{-\frac{1}{2}}$$

où

$$M_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'} = m_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta}$$

$$Q_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'} = q_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta}$$

$$\alpha_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'} = \alpha_{\kappa} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta}$$

$$S_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'} = -(2\gamma_{\kappa}' + 4\gamma_{\kappa}) \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} + \\ + [2\gamma_{\kappa}' \cos \pi a \gamma_{\alpha} + 2\gamma_{\kappa}' (\cos \pi a \gamma_{\gamma} + \cos \pi a \gamma_{\beta})] (1 - \delta_{\kappa\kappa'}) \delta_{\alpha\beta}$$

I est la matrice unité 6 x 6

$$\gamma_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'} = \frac{\gamma_{\alpha} \gamma_{\beta}}{|\gamma|^2}$$

K est la matrice de Kellerman

a est la longueur de la maille cubique et V_0 le volume de la maille unité.

Cette matrice coulombienne a déjà été donnée par Hardy † sous une forme différente, quoique son expression soit identique à la notre.

Choix des paramètres

Nous avons choisi de déterminer les paramètres de ce modèle de façon qu'il donne les valeurs correctes des constantes élastiques et des fréquences optiques au centre de la zone de Brillouin

Ces quantités sont aisément calculables à l'aide des paramètres définissant le modèle on trouve :

$$C_{11} = \frac{8 V_1^1}{a^2 \sqrt{2}} + \frac{4 V_1^2}{a} + \frac{8 V_2^2}{a} + \frac{16 V_3^2}{a \sqrt{2}} - 20.48 \frac{q^2}{a^4} \quad (1)$$

$$C_{12} = -\frac{20 V_1^1}{a^2 \sqrt{2}} - \frac{16 V_2^1}{a^2} + \frac{2 V_1^2}{a} + \frac{4 V_3^2}{a \sqrt{2}} + \frac{4 V_4^2}{a} + 0.88 \frac{q^2}{a^4} \quad (2)$$

† J.R. Hardy (1961) et (1962) Loc. Cit.

$$C_{44} = \frac{12 V_1'}{a^2 \sqrt{2}} + \frac{16 V_2'}{a^2} + \frac{2 V_1^2}{a} + 10.24 \frac{q^2}{a^4} \quad (3)$$

$$\mu \omega_z^2 = 32 \frac{V_2'}{a} + 8 V_2^2 - \frac{16 \pi}{9 a^3} (\epsilon_{\infty} + 2) q_{eff}^2 \quad (4)$$

$$\mu \omega_z^2 = 32 \frac{V_2'}{a} + 8 V_2^2 + \frac{32 \pi}{9 a^3} \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{\epsilon} q_{eff}^2 \quad (5)$$

où $q_{eff} = q + 2(\gamma_2' - \gamma_1') + 4(\gamma_2 - \gamma_1)$

D'autre part, il existe une relation nécessaire entre les paramètres traduisant la stabilité du cristal vis à vis d'une compression isotrope. Cette relation peut être déduite de l'énergie potentielle, y compris l'énergie électrostatique, en écrivant que sa dérivée est nulle. Nous pouvons aussi l'obtenir directement des expressions (2) et (3), en remarquant que si le cristal est stable, la différence entre C_{12} et C_{44} doit provenir uniquement des forces non centrales, c'est à dire des paramètres V_3^2 et V_4^2 .

Ceci nous donne :

$$\frac{32 V_1'}{\sqrt{2}} + 32 V_2' + 9.36 \frac{q^2}{a^2} = 0 \quad (6)$$

Enfin, comme nous l'avons dit plus haut, nous avons choisi de prendre V_3^2 nul, ce qui fait que nous avons 6 relations entre les 10 paramètres définissant le modèle (les polarisabilités des métaux sont celles de T.K.S † et la polarisabilité de l'oxygène est dans chaque cas celle qui donne la valeur correcte de ϵ_{∞}).

Remarquons que dans le cas de Mg O et Ca O, il n'a pas été possible de prendre pour charge 2, contrairement à ce que trouvent d'autres auteurs utilisant un modèle en coquille, et nous avons donc considéré cette charge comme un paramètre

† J.R. Tessman, A.H. Kahn, W. Shockley, Phys. Rev. 92, 4, 890 (1953)

tre ajustable. Notre résultat est contradictoire avec les conclusions de Baugham † fondées sur l'étude de l'énergie de réseau. Par contre ils sont en bon accord avec les calculs de fonctions d'onde de l'oxygène dans Mg O ainsi qu'avec les mesures de Vidal G. †† par diffraction des rayons X par Ca O.

Pour déterminer les autres paramètres, la procédure utilisée, a été différente dans le cas de Mg O et Ca O pour lesquels nous disposons de mesures pour diffraction des neutrons, et dans le cas de Sr O et Ba O pour lesquels ces mesures n'existent pas.

Dans le premier cas les paramètres sont simplement ajustés pour rendre compte au mieux des résultats existants (Peckam, Loc. Cit. 1970 et communication particulière).

Pour les oxydes de strontium et baryum ces résultats n'existent pas, et même les constantes élastiques de Ba O ne sont pas connues. Nous avons été ainsi amenés à faire des hypothèses supplémentaires.

Les constantes élastiques de l'oxyde de baryum ont été évaluées en admettant la condition d'isotropie, et la relation de Cauchy. La condition d'isotropie est d'ailleurs à peu près vérifiée pour Sr O et Ca O, quant à la relation de Cauchy, son emploi est justifié par le fait que dans la série de ces oxydes, les différences entre C_{12} et C_{44} décroissent du magnésium au strontium (voir tableau ci-dessous).

Moyennant ces hypothèses les constantes élastiques de Ba O ont été déduites de la température de Debye mesurée par Gmelin (1968) et sont incluses dans le tableau ci-dessous)

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$\frac{C_{11} - C_{12}}{2 C_{44}}$
Mg O †††	28,92	8,80	15,46	0,65
Ca O ††††	20,46	6,21	7,49	0,95
Sr O †††††	16,55	4,64	5,26	1,13
Ba O	6,81	2,27	2,27	1

constantes élastiques des oxydes (10^{11} dynes /cm²)

† E.C. Baugham Trans. Faraday Soc. 55, 736 (1959)

†† R.E. Watson Phys. Rev. 111, 4, 1108 (1958)

T. Fukemachi, S. Hosoya J. Phys. Soc. Jap. 31, 4, 980 (1971)

G. Vidal Communication particulière

††† D. H. Chung; Phil. Mag. 8, 883 (1963)

††† M.E. Hite, R.J. Kearney ; J. Appl. Phys. 38, 5424 (1967)

††† F. Michard, A. Zarembowitch, C.R.A.S 269, 30, (1969)

La charge ionique de l'oxyde de baryum a été prise égale à 2 et celle de l'oxyde de strontium à 1.8 de façon que le rapport q_{eff}/q soit le même pour différents oxydes.

Enfin nous avons pris pour l'oxyde de stontium $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$

Ces hypothèses ne conviennent pas pour l'oxyde de baryum car elles conduisent à des fréquences imaginaires. Nous pensons que ceci revient à sous estimer la polarisabilité mécanique du baryum. Nous avons donc adopté une autre hypothèse, celle que les polarisabilités mécaniques sont proportionnelles aux polarisabilités électriques.

Les différents paramètres ainsi obtenus sont réunis ci-dessous.

	Mg O	Ca O	Sr O	Ba O	Unité
V_1^1	- 0.411	0.129	0.368	0.625	e^2/a^2
V_2^1	- 0.505	-0.936	-1.208	-1.612	e^2/a^2
V_1^2	3.285	0.776	-0.482	-5.662	e^2/a^3
V_2^2	10.99	12.81	14.57	16.06	e^2/a^3
V_4^2	- 2.276	-0.737	-0.472	0	e^2/a^3
q	1.65	1.7	1.8	2	e
γ_1	0.045	0.065	0	0.06	e
γ_1'	- 0.3525	- 0.26	-0.2075	-0.268	e
γ_2	0	0.03	0	-0.06	e
γ_2'	- 0.06	0.043	0.03	0.2395	e

Résultats. Comparaisons avec l'expérience

Les courbes de dispersion ont été représentées pour les directions de symétrie (ΓX , ΓK , ΓL) sur les figures 10...13 avec les points donnés par la diffraction des neutrons.

Pour Mg O, l'accord est relativement satisfaisant puisque les différences entre fréquences calculées et mesurées sont en général inférieures à 5 %, l'écart moyen étant de 3 % pour les fréquences longitudinales. Les différences les plus sensibles apparaissent au point L où elles atteignent 9 %.

Pour Ca O le modèle peut être testé en ce qui concerne ses possibilités prédictives, puisque à l'époque où nous avons fait ces calculs, les données expérimentales étaient loin d'être complètes, et en particulier, nous ne connaissions aucune fréquence longitudinale. Depuis cette époque, les mesures ont été

faites par Saunderson et par Peckham (1971) et sont portées sur la figure (11). Pour ces nouvelles données, l'écart moyen entre fréquences calculées et mesurées est de 8 % pour les fréquences longitudinales.

Comparaison avec les mesures de chaleurs spécifiques

La chaleur spécifique de réseau à volume constant peut être calculée facilement à partir des fréquences puisque on a

$$C_v = 6 k N \int_0^{\infty} \frac{\exp(h\nu/kT)}{(\exp(h\nu/kT) - 1)^2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 g(\nu) d\nu$$

ou $g(\nu)$ est la densité de fréquences à 1 phonon.

En fait, il n'est plus commode de comparer les chaleurs spécifiques calculées et mesurées par l'intermédiaire des températures de Debye. Cette température est définie par l'expression de la chaleur spécifique C_D pour le modèle de Debye. (voir appendice III)

$$C_D = 18 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 N K \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi} - 1)^2} \xi^4 d\xi$$

La température Θ_D est celle pour laquelle $C_D = C_v$, et elle est obtenue pour chaque valeur de T en résolvant cette équation par des méthodes numériques.

Nous avons calculé à partir du calcul des fréquences pour 2.048.000 points de la zone de Brillouin en utilisant la méthode de Gilat †

La comparaison entre les résultats expérimentaux †† et le calcul doit

† G. Gilat, G. Dolling ; Phys. Letters, 8, 304 (1964)

†† T.H.K Barron, W.T. Berg, J.A. Morisson ; Proc. Roy. Soc. A 250, 70 (1959)

G.S. Parks, K.K. Kelly ; J. Phys. Chem. 30, 47 (1926)

W.R. Giaume, R.C. Archibald, J. Amer. Chem. Soc. 59, 561 (1937)

P. Gunther, Ann. Phys. 51, 828 (1916)

W. Nerst, F. Schwers, Sitz, Ber. Dtsch. Acad. Wiss. Berlin 355 (1924)

O.L. Anderson J. Am. Ceram Soc.

E. Gmelin Thèse, Grenoble (1968)

se faire en tenant compte des remarques suivantes.

Le modèle que nous avons ne peut évidemment pas rendre compte des contributions anharmoniques à la chaleur spécifique.

A basse température, la température de Debye ne dépend que des propriétés élastiques et pas du tout du modèle. Les écarts entre mesure et calcul pour $T = 0$ correspondent donc soit à des incertitudes dans les mesures, soit à une variation des constantes élastiques dont nous n'avons pas tenu compte (les paramètres utilisés correspondent à des mesures à 300 K).

Compte tenu de ces remarques et des différences entre les mesures des différents expérimentateurs, l'accord nous semble satisfaisant. (Fig. 14, 15)

Comparaison avec les mesures optiques :

Johnson et Cochran [†] ont proposé d'utiliser la densité de fréquence à deux phonons pour représenter les spectres infra rouge et Raman du second ordre. Cette approximation consiste à négliger les effets de température, et la dépendance entre le vecteur d'onde et les éléments de matrice des termes quadratiques du potentiel ou du moment électrique.

Il est bien évident que des hypothèses aussi simples ne laissent espérer qu'une comparaison qualitative entre les résultats de la dynamique et les mesures. Toutefois, il n'est pas très commode d'améliorer cette idée parce que nous ignorons en grande partie les valeurs de ces éléments de matrice.

Nous avons donc calculé les densités de fréquence à deux phonons soit en incluant les harmoniques (ce qui permet la comparaison avec les spectres Raman^{††} ou les harmoniques sont actifs), soit en les excluant pour pouvoir les comparer aux résultats infrarouge ^{†††} (Fig. 16 à 21)

Compte tenu de ce qui a été dit plus haut, cette comparaison montre en général un accord satisfaisant entre résultats théoriques et expérimentaux. Il est même étonnant de remarquer que les résultats obtenus pour l'oxyde de strontium sont aussi bons que ceux que nous avons pour les oxydes de calcium et magnésium

[†] F.A. Johnson, W. Cochran, Int. Conf. Semi conductors Exeter (1962)

^{††} J.P. Mon, J. Phys. Chem. Solids 33, 1257 (1971) et Thèse (1968)

M. Voisin, J.P. Mon, Phys. Stat. Sol. 48, K 185 (1971)

^{†††} Jacobson, Nixon, Loc. Cit.

J.T. Gouvhy, W.A. Runciman, J. Phys. C.6, 583, 1973

alors que le modèle dynamique est beaucoup plus imprécis à priori.

En ce qui concerne l'oxyde de baryum, cette comparaison n'a pas pu être faite, à cause du manque de résultats expérimentaux.

Deux sortes de conclusions peuvent être tirées de cette concordance.

Tout d'abord, si l'interprétation du spectre secondaire d'absorption infra rouge, ainsi que du spectre Raman, à partir d'une densité d'états à deux phonons est convenable c'est bien la preuve que ces spectres proviennent des interactions à deux phonons. De plus, l'hypothèse d'une anharmonicité purement mécanique qui a été faite par CaO, permet de rendre compte assez correctement du spectre infra rouge. Ceci n'est évidemment pas la preuve que cette hypothèse est correcte, mais elle est néanmoins plausible.

D'un autre point de vue, si nous cherchons à conclure sur l'intérêt du modèle dynamique, nous pensons avoir atteint le but que nous nous étions proposés, décrire d'une manière phénoménologique et aussi simple que possible le comportement de ces cristaux. Bien sur les paramètres introduits ne prétendent pas à l'exactitude, mais les ordres de grandeurs suivants nous semblent significatifs.

- la charge ionique de ces composés est inférieure à 2 au moins pour MgO, CaO, SrO. Ceci entraîne pour l'énergie de Madelung une valeur bien inférieure à celle que l'on admet souvent pour ces composés.
- Les interactions oxygène-oxygène sont bien plus importantes que les interactions métal-métal.
- L'ion O^{--} est fortement polarisable aussi bien par un champ que par des déformations.

Ces résultats suggèrent que les liaisons dans les oxydes sont surtout influencées par les orbitales 2 P de l'ion O^{--} , caractérisées par des recouvrements importants, et de faibles énergies de transition interbande.

CONCLUSION

Un travail scientifique n'est jamais achevé, et celui-ci moins que tout autre en a la prétention. Nous aimerions donc indiquer ici ce qui nous apparaît comme la suite possible de ces recherches.

Du point de vue expérimental, nous pensons avoir montré les possibilités offertes par la spectrométrie infrarouge. Ces possibilités n'ont pu être toutefois exploitées complètement, en particulier à cause de la qualité des échantillons actuellement disponibles, mais aussi à cause des difficultés propres à la photométrie infra-rouge. Contrairement aux mesures de fréquences qui sont maintenant de pure routine, les mesures d'intensité souffrent des défauts des sources et des récepteurs. Il n'est pas déraisonnable d'espérer de notables améliorations de ces techniques, mais, dès à présent, elles constituent un bon outil pour l'étude de la physique du solide.

Si nous regardons maintenant comment ces résultats expérimentaux, ainsi que ceux qui sont fournis par les autres procédés d'investigation, peuvent être interprétés à la lumière d'une théorie du solide, il faut bien dire que la méthode phénoménologique que nous avons employée touche à ses limites.

Dans les cas simples, elle permet la compréhension de l'existence de la plupart des phénomènes observés, et en donne une description qualitative correcte ; nous avons ainsi obtenu un bon accord avec l'expérience dans le calcul des courbes de dispersion, ou des chaleurs molaires.

Le mérite de cette théorie est sa simplicité. Mais les tentatives que l'on peut faire pour en tirer une description plus fine de la réalité amènent très rapidement à la vider de son sens physique. Une théorie microscopique doit alors prendre la relève.

- 71 -

APPENDICE I

PASSAGE DES EQUATIONS MICROSCOPIQUES AUX EQUATIONS MACROSCOPIQUES +

Le système d'équations de départ est le système des équations microscopiques

$$\text{rot } \mathcal{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial h}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\text{div } h = 0 \quad (2)$$

$$\text{rot } h - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \rho v \quad (3)$$

$$\text{div } \mathcal{E} = 4\pi \rho \quad (4)$$

$$\text{div } (\rho v) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

En prenant la moyenne de ces équations nous obtenons :

$$\text{rot } E - \frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} = 0 \quad (1')$$

$$\text{div } B = 0 \quad (2')$$

$$c \text{ rot } B - \frac{\partial E}{\partial t} = 4\pi \overline{\rho v} \quad (3')$$

$$\text{div } E = 4\pi \overline{\rho} \quad (4')$$

$$\text{div } (\overline{\rho v}) + \frac{\partial \overline{\rho}}{\partial t} = 0 \quad (5')$$

+ Cf Landau Lifshitz - Electrodynamique des milieux continus

Supposons que le diélectrique ait une charge totale nulle, ~~mais~~ ceci n'entraîne pas

$$\bar{\rho} = 0, \quad \overline{\rho v} = 0 \quad \text{mais seulement}$$

$$\int -4\pi \bar{\rho} dv = 0 \quad \text{sur tout volume}$$

contenant le diélectrique.

On peut alors poser $\bar{\rho} = -\operatorname{div} P$
et la moyenne de (4) s'écrit

$$\operatorname{div} (E + 4\pi P) = 0$$

La condition $\bar{\rho} = -\operatorname{div} P$ ne détermine le vecteur P qu'à un rotationnel près. Pour achever la définition de P considérons le moment en un point O des charges

$$\mathcal{M}_{(O)} = \int \vec{OM} \rho(M) dv$$

nous écrirons cette intégrale sous la forme d'une somme sur des volumes Δv_i assez grands pour que les moyennes prises dans ces volumes aient un sens

$$\mathcal{M}_{(O)} = \sum_i \int_{\Delta v_i} \vec{OM} \rho(M) dv$$

Si M_i est un point à l'intérieur du volume Δv_i

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{(O)} &= \sum_i \int_{\Delta v_i} (\vec{OM}_i + \vec{M_i M}) \rho(M) dv \\ &= \sum_i (\Delta v_i \bar{\rho}_{(M_i)} \vec{OM}_i + \int_{\Delta v_i} \vec{M_i M} \rho(M) dv) \\ &= \sum_i \Delta v_i (\bar{\rho}_{(M_i)} \vec{OM}_i + P_{(M_i)}) \end{aligned}$$

le vecteur $P_{(M_i)}$ ainsi défini vérifie bien $\operatorname{div} P = 0$ comme il est facile de le voir par dérivation, et identifie le vecteur P au moment dipolaire par élément de

volume autour du point M.

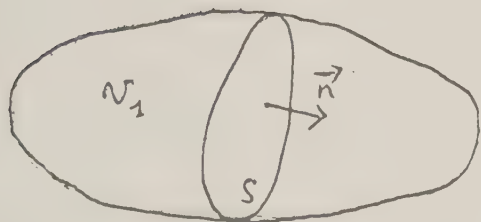
Si maintenant nous admettons que le diélectrique porte une densité de charges supplémentaires, ρ_{ext} on écrira

$$\text{div} (E + 4\pi P) = \rho_{\text{ext}}$$

Cherchons de même à évaluer la moyenne de (3):

$$c \text{ rot } B - \frac{\partial E}{\partial t} = 4\pi \overline{\rho v}$$

Aucun courant total ne traverse le diélectrique, mais $\overline{\rho v}$ n'est pourtant pas nul. par contre, nous pouvons écrire :



$$\int_S \rho v \vec{n} ds + \int_{V_1} \frac{\partial \overline{P}}{\partial t} dv = 0$$

mais

$$\frac{\partial \overline{P}}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial t} (\text{div } P)$$

$$\text{et } \int_{V_1} \frac{\partial \overline{P}}{\partial t} dv = \int_S - \frac{\partial P}{\partial t} \cdot \vec{n} ds$$

(la contribution de la surface extérieure du diélectrique étant nulle puisque P est nul à l'extérieur)

$$\text{On a alors } \int_S \left(\overline{\rho v} - \frac{\partial P}{\partial t} \right) \cdot \vec{n} ds = 0$$

$$\text{On peut donc poser } \overline{\rho v} - \frac{\partial P}{\partial t} = c \text{ rot } M$$

soit pour la moyenne de (3)

$$c \text{ rot} (B - 4\pi M) = \frac{\partial}{\partial t} (E + 4\pi P)$$

S'il existe, en plus des courants microscopiques, des courants macroscopiques on aura

à rajouter le terme $(p_r)_{\text{ext}}$ au membre de gauche de cette dernière équation.

Ceci complète le système d'équations macroscopiques (12)... (16) du
texte.

POLARISATION D'UN ION DANS LE CHAMP MICROSCOPIQUE

Nous voulons montrer ici que le moment dipolaire crée sur un ion par le champ peut s'exprimer à l'aide du champ moyen et des déplacements des ions voisins.

Le système d'équations microscopiques pour le champ, s'écrit en jauge de Coulomb :

$$\text{rot rot } \mathcal{E}_{\perp} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{\perp}}{\partial t^2} = - \frac{4\pi}{c^2} j\omega (\rho v)_{\perp} \quad (1)$$

$$\text{div } \mathcal{E}_{\parallel} = 4\pi \rho \quad (2)$$

Supposons que l'on sache résoudre ces équations pour une configuration statique identique, c'est à dire pour le même ρ , mais avec $v = 0$, et soit $\mathcal{E}^0 = \mathcal{E}_{\perp}^0 + \mathcal{E}_{\parallel}^0$ la solution. C'est à dire que l'on a :

$$\text{rot } \mathcal{E}_{\perp}^0 = 0$$

$$\text{div } \mathcal{E}_{\parallel}^0 = 0$$

Nous cherchons les solutions pour $\mathcal{E}$ sous la forme

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \mathcal{E}^1$$

$\mathcal{E}^1$ est donc la solution du système (1), (2) tendant vers 0 avec la fréquence, et on voit que seule la composante $\mathcal{E}_{\perp}^1$ est non nulle. L'équation (1) se présente alors comme décrivant la réponse de $\mathcal{E}_{\perp}^1$ aux variations de $(\rho v)_{\perp}$.

Si nous décomposons (ρv) en série de Fourier de l'espace et du temps, on voit que la réponse pour $\mathcal{E}_{\perp}^1$ n'est notable que lorsque $\omega^2 \approx c^2 k^2$ c'est à dire que le champ microscopique $\mathcal{E}^1$ ne dépend pas des fluctuations de ρv à l'intérieur d'une maille puisque ces fluctuations ont une fréquence qui est de l'ordre de grandeur des fréquences de vibrations des réseaux et une période qui est de l'ordre de la maille. Du point de vue ordre de grandeur on a :

$$\omega \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{1}{|K|} \sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\frac{\omega^2}{c^2 k^2} \sim 10^{-8}$$

Ceci signifie que $\varepsilon_{\perp}^1$ est entièrement déterminé par $\overline{\rho v}$ et peut ainsi être identifié à $-\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t}$ où A est le potentiel vecteur macroscopique.

Au total le champ microscopique est la somme du champ microscopique correspondant à la distribution statique et du champ transverse moyen, et ce champ transverse moyen n'a de valeurs importantes que pour des ondes de polarisation pour lesquelles $\omega \sim c |k|$

Nous allons voir maintenant que le champ microscopique statique peut s'exprimer sous une forme simple séparant les contributions des atomes proches et celle des atomes éloignés.

$\varepsilon_{\parallel}^0$ dérive du potentiel

$$V = \int \frac{\rho \, dv}{r} \quad \text{où l'intégrale est étendue à tout le volume.}$$

Nous allons décomposer cette intégrale en intégrale sur des volumes élémentaires Δv_i situés aux distances r_i et développer les contributions de chaque volume élémentaire en série de termes multipolaires.

Les termes mono et di polaires représentent les contributions de $\overline{\rho}$ et $\overrightarrow{\rho}$ c'est à dire le champ moyen.

Les termes d'ordre supérieurs dépendant des inverses des distances suivant des puissances au moins égales à 5 c'est à dire que leur contribution n'est importante que pour le voisinage immédiat du point où on calcule le champ.

L'effet sur la polarisation d'un atome, de ces termes n'est pas aisément calculable, mais en fait il peut être pris en compte phénoménologiquement comme une déformation des ions provenant des plus proches voisins. C'est à dire que nous pourrions écrire P_i sous la forme :

$$P_i = P_{i0} + f(E) + \sum_j g_{ij}(u_j)$$

La somme étant étendue aux seuls atomes proches, l'atome i étant inclus.

Nous donnons ici quelques détails sur les méthodes numériques utilisées dans le calcul des déphasages et le calcul des températures de Debye.

Calcul des déphasages à la réflexion

Dans le calcul numérique des intégrales des relations 1, 2 ou 3 certaines précautions doivent être prises au voisinage des singularités des dénominateurs. En effet, la méthode des trapèzes devient inapplicable.

Le problème est de calculer des quantités de la forme

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} R(x) S(x) dx$$

$R(x)$ est une fonction régulière de x connue en x_i et x_{i+1} et à variations lentes dans ce domaine (les x_i sont les abscisses des points expérimentaux.)

$S(x)$ est une fonction présentant au voisinage du domaine (x_i, x_{i+1}) une singularité de l'un des types suivants :

$$\frac{1}{x-u} \quad , \quad \frac{1}{\sqrt{v-x}} \quad , \quad \frac{1}{(x-u)\sqrt{v-x}} \quad , \quad \frac{1}{(x-u)\sqrt{x-v}}$$

La méthode utilisée a été de prendre pour approximation de l'intégrale

$$\frac{R(x_{i+1}) + R(x_i)}{2} \int_{x_i}^{x_{i+1}} S(x) dx$$

toutes ces fonctions $S(x)$ s'intégrant à l'aide de fonctions usuellement disponibles sur ordinateur.

Ceci conduit à découper le domaine d'intégration en plusieurs intervalles, dans lesquels les fonctions S sont différentes.

Il faut enfin prêter une attention particulière au calcul des parties principales. Le problème se pose lorsque un intervalle, (x_i, x_{i+1}) contient une singularité en $(x-u)^{-1}$

L'approximation utilisée est alors

$$P \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{f(x)}{x-u} dx \approx f(u) \log \left| \frac{x_{i+1}-u}{x_i-u} \right| + f'(u) \left[\frac{x_{i+1}-x_i}{2} \right]$$

$f(u)$ est déterminé par interpolation et pour $f'(u)$ nous avons pris $\frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{x_{i+1} - x_i}$

Calcul de la température de Debye

Il s'agit de résoudre l'équation

$$C_D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) = C_V(T)$$

où

$$C_D = 18 NK \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

et

$$C_V = 6 NK \int_0^{\infty} \frac{e^{h\nu/KT}}{(e^{h\nu/KT} - 1)^2} \left(\frac{h\nu}{KT}\right)^2 g(\nu) d\nu$$

Le calcul de C_D ne présente pas de difficultés et nous avons tabulé la fonction $C_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$ qui est ainsi utilisée comme sous-programme.

Le calcul de C_V est un peu plus délicat, parce que la fonction n'est pas connue analytiquement, mais sous la forme d'un histogramme, c'est à dire par les quantités

$$S_K = \int_{(K-1)\Delta\nu}^{K\Delta\nu} g(\nu) d\nu \quad \text{avec} \quad \sum_K S_K = 1$$

Le pas de l'histogramme a été choisi égal à $\nu_M/150$. Il est tentant de prendre ce même pas pour le calcul de l'intégrale par la méthode des trapèzes. Ce choix est convenable pour les grandes valeurs de T , mais pas pour les valeurs faibles, parce que dans un intervalle $\Delta\nu$, la variation des termes exponentiels est alors trop rapide pour que la méthode des trapèzes soit correcte.

Il faut remarquer que dans ce cas là, la contribution essentielle à l'intégrale provient des faibles valeurs de ν , pour lesquelles nous pouvons utiliser l'approximation élastique de $g(\nu)$:

$$g(\nu) \sim \alpha \nu^2$$

Désignons par ν_c la limite de validité de cette approximation (en pratique nous avons pris $\nu_c = \nu_M/10$).

La valeur de α se déduit de la somme P des termes S_K jusqu'à la fréquence ν_c

$$P = \sum_{k=1}^{k=15} S_k = \int_0^{v_c} \alpha v^2 dv = \alpha \frac{v_c^3}{3}$$

soit

$$\alpha = \frac{3 P}{v_c^3}$$

Nous pouvons alors couper le domaine d'intégration en deux régions:

$$v < v_c, \quad v > v_c$$

La contribution du premier domaine vaut en posant $\frac{h v}{k T} = x$

$$6 \int_0^{\frac{h v_c}{k T}} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \alpha x^4 \left(\frac{k T}{h} \right)^3 dx = P C_D \left(\frac{k T}{h v_c} \right)$$

Cette quantité se trouve donc déjà tabulée, quant à la contribution du second domaine, elle ne présente pas de difficulté spéciale de calcul.

- ABRAHAM M.M., BUTLER C.T., CHEN Y., J. Chem. Phys. 55, 8, 3752 (1971)
- ANDERSON O.L., J. Am. Ceram. Soc.
- ARCHIBALD R.C., voir GIAUQUE W.R.,
- BARCELO J. voir DELOUPY C.
- BARRON T.H.K., BERG W.T., MORISSON J.A., Proc. Roy. Soc. A 250, 70 (1959)
- BAUGHAM E.C., Trans. Faraday Soc. 55, 736 (1959)
- BECKA L.N., voir BROCKHOUSE B.N.,
- BENOIT C. Thèse MONTPELLIER (1969)
- BERG W.T., voir BARRON T.H.K.
- BILTZ M., Phonons in perfect lattices ... Oliver et Boyd (1966)
- BORN M., HUANG K., Dynamical theory of crystal lattices Oxford (1954)
- BOYER L., voir DELOUPY
- BROCKHOUSE B.N., voir WOODS A.D., Phonons in perfect lattices ... Oliver et Boyd (1966)
- BROCKHOUSE B.N., BECKA L.N., RAA K.R., WOODS A.D.B., inelastic scattering of neutrons in solids and liquids, Bombay (1963)
- BUTLER C.T., voir ABRAHAM M.M.,
- CADENE M. Thèse MONTPELLIER (1970)
- CHEN Y., voir ABRAHAM M.M.,
- CHUNG D.H., Phil. Mag. 8, 833 (1963)
- COCHRAN W., voir WOODS A.D.B.
- COCHRAN W. voir JOHNSON F.A.
- COCHRAN V. , Zeit. f. Krist. 112, 465 (1959)
- COCHRAN W., COWLET R.A., J. Phys. Chem. Sol. 23, 477, (1962)
- COWLEY R.A., voir COCHRAN W.
- COWLEY R.A., voir WOODS A.D.B.
- COWLEY R.A., Phonons in perfect lattices... Oliver et Boyd (1966)
- DAYAL B. voir VERMA M.P.
- DELOUPY C. voir MONTANER A.
- DELOUPY C., Thèse Montpellier (1961)
- DELOUPY C., BOYER L., C.R.A.S., Paris, 259, 386 (1964)
- DELOUPY C., BARCELO J., VALAT G., J. Phys. 27, C2 (1966)
- DOLLING G., voir GILAT G.
- DUVERNEY R. voir MONTANER A.
- DUVERNEY R., Thèse Montpellier (1963)
- EWALD P.P., Ann. Phys. 54, 519, 557 (1917)
- FUKAMACHI T., HOSOYA S., J. Phys. Soc. Japan 31, 4, 980 (1971)
- GALTIER M. , voir MONTANER A.

GALTIER M., MONTANER A., International Conference Rennes (1971)
 GALTIER M., MONTANER A., VIDAL G., J. Phys. Chem. Solids 33, 2295 (1972)
 GIAUQUE W.R., ARCHIBALD R.C. J. Amer. Chem. Soc. 59, 561 (1937)
 GILAT G., DOLLING G., Phys. Letters 8, 304 (1964)
 GMELIN E., Thèse Grenoble (1968)
 GOURLEY J.T., RUNCIMAN W.A., J. Phys. C6, 583 (1973)
 GUNTHER P., Ann. Phys. 51, 828 (1916)
 HARDY J.R., Phil. Mag. 6, 27 (1961)
 Phil. Mag. 7, 315 (1962)
 HITE H.E., KEARNEY R.J., J. Appl. Phys. 38, 5424 (1967)
 HOSOYA S., voir FUKAMACHI T.
 HUANG K., voir BORN M.
 IYENGAR P.K., voir VIJAYARAGHAVAN P.R.
 JACOBSON J.L., NIXON E.R., J. Phys. Chem. Solids 29, 967 (1968)
 JOHNSON F.A., COHRAN W., Int. Conf. Semiconductors Exeter (1962)
 KAHN A.H., voir TESSMAN J.R.
 KEARNEY R.J., voir HITE H.E.
 KELLY K.K., voir PARKS G.S.
 KRAMERS N.H.A., Atti dil cong. Int. dei. fis. 5, 2, 544 (1927)
 KRISHNAMURTI D., Proc. Ind. Acad. Sci. A, 51, 285 (1960)
 KRONIG R., S.O.S.A. 12, 547 (1926)
 LAMPRECHT G., MERTEN L., Phys. Stat. Sol. 35, 353 (1969)
 LANDAU L., LIFCHITZ E., Electrodynamique des milieux continus, Moscou (1969)
 LEIGH R.S., SZIGETI B., TEWARY V.K., Proc. Roy. Soc. A 320, 505 (1971)
 LIFCHITZ E., voir LANDAU
 LOUDON R., Adv. in Phys. 13, 423 (1964)
 LYDDANE R.H., SACHS R.G., TELLER E., Phys. Rev. 59, 673 (1941)
 MARSONGKOHADI voir VIJAYARAGHAVAN P.R.
 METEN L. voir LAMPRECHT G.
 MERTEN L., Z. Naturf. A, 15, 47 (1961)
 Z. Naturf. A, 22, 359 (1968)
 MICHARD F. voir ZAREMBOVITCH A.
 MICHARD F., ZAREMBOCITCH A., C.R.A.S. Paris 269, 30 (1969)
 MON J.P., voir VOISIN
 MON J.P., C.R.A.S. Paris 262, 1276 (1966)
 Phys. Stat. Sol. 33 (1969)
 Thèse Paris (1969)
 J. Phys. Chem. Solids 33, 1257 (1971)

MONTANER A. voir GALTIER M.
 MONTANER A., GALTIER M., DELOUPY C., C.R.A.S. Paris 266, 1268 (1968)
 MONTANER A., DUVERNEY R., GALTIER M., J. Mol. Struct. 4, 326 (1969)
 MORISSON J.A. voir BARRON T.H.K.
 NERST W., SCHWERS F., Sitz. Ber. Dtsch. Acad. Wiss. Berlin 355 (1924)
 NIXON E.R., voir JACOLBSON J.L.
 PAPOULIS A., The Fourier Integral Mac. Graw. Hill (1962)
 PARKS G.S., KELLY K.K., J. Phys. Chem. 30, 47, (1926)
 PECKHAN G. voir SANGSTER M.J.L.,
 PECKHAN G. voir SAUNDERSON D.H.,
 PECKHAM G., Proc. Phys. Soc. 90, 654 (1967)
 PICK R.M., Adv. in Phys. 19, 79, 269 (1970)
 PINAN-LUCARRE J.P., Thèse Paris (1970)
 PRICE W.C., voir ROBINSON T.S.
 RAA K.R., voir BROCKHOUSE B.N.
 ROBINSON T.S., PRICE W.C., Proc. Phys. Soc. B 65, 910 (1952)
 Proc. Phys. Soc. B 66, 969 (1953)
 ROESSLER D.M., Brit. J. Appl. Phys. 16, 1119 (1965)
 Brit. J. Appl. Phys. 16, 1359 (1965)
 Brit. J. Appl. Phys. 17, 1313 (1966)
 ROUSSEAU M., voir ZAREMBOVITCH A.
 ROUSSEAU M., Comm. particulière
 RUNCIMAN W.A., voir GOURLEY J.T.
 SACHS R.G. voir LYDDANE R.H.
 SANGSTER M.J.L., J. Phys. Chem. Sol. 34, 355 (1973)
 SANGSTER M.J.L., PECKHAM G., SAUNDERSON D.H., J. Phys. C3, 1026 (1970)
 SAUNDERSON D.H., voir SANGSTER M.J.L.
 SAUNDERSON D.H., PECKAM G., International conference Rennes (1971)
 SCHRODER U., Sol. Stat. Comm. 4, 347 (1966)
 SCHWERS F., voir NERST W.
 SHOCKLEY W. voir TESSMAN J.R.
 SIRDESMUKH D.B., voir SIRDESHMUKH L.
 SIRBESHMUKH L., SIRDESHMUKH D.B., Curr. Sci. 41, 15, 558 (1972)
 SZIGETI B. voir LEIGH R.S., Proc. Roy. Soc. A 204, 51 (1950)
 TELLER E., voir LYDDANE R.H.
 TESSMAN J.R., KAHN A.H., SHOCKLEY W., Phys. Rev. 92, 890 (1953)
 TEWARY V.K., voir LEIGH R.S.
 VALAT-VIDAL G. voir DELOUPY C.,
 VALAT-VIDAL F. voir GALTIER M.
 VALAT-VIDAL G. Comm. particulière
 VERMA M.P., DAYAL B., Phys. Stat. Sol. 19, 751 (1967-

- VIJAYARAGHAVAN P.R., MARSONGKOHADI, IYENGAR P.K., Symposium on Neutron inelastic scattering Grenoble (1972)
- VOISIN M., MON J.P., Phys. Stat. Sol. 48, K.185 (1971)
- WATSON R.E., Phys. Rev. 111, 4, 1108 (1958)
- WOODS A.D.B., voir BROCKHOUSE B.N.
- WOODS A.D.B., COCHRAN W., BROCKHOUSE B.N., Phys. Rev. 119, 980 (1960)
- WOODS A.D.B., BROCKHOUSE B.N., COWLEY R.A., COCHRAN W., Phys. Rev. 131, 1025 (1963)
- ZAREMBOVITCH A. , voir MICHARD F.
- ZAREMBOVITCH A., MICHARD F., ROUSSEAU M., J. Phys. C.6, 33, 139 (1972)

TABLE DES MATIERES

Page :

2	<u>Première Partie</u> : LES ONDES ELECTROMAGNETIQUES DANS LES CRISTAUX IONIQUES
2	Equations Macroscopiques
6	Equations couplées du Rayonnement et des vibrations pour un diélectrique
6	La méthode du champ moyen
8	Résolution du système d'équations couplées
16	La méthode du champ local
19	Comparaison des deux méthodes
22	Application à la recherche des formules de dispersion.
28	<u>Deuxième partie</u> : APPLICATION A L'ETUDE DES SPECTRES OPTIQUES DES OXYDES ALCALINO TERREUX
28	Techniques expérimentales
31	Résultats expérimentaux
33	Interprétation des spectres de réflexion à partir des formules de dispersion
38	Analyse des résultats expérimentaux par des formules d'inversion
47	Analyse des résultats
50	<u>Troisième Partie</u> : DYNAMIQUE DES RESEAUX POUR LES OXYDES ALCALINO TERREUX DE STRUCTURE Na Cl.
50	Données expérimentales sur la dynamique
57	Critique de la méthode des modèles
58	Etude d'un modèle dynamique
66	Résultats. Comparaison avec l'expérience
71	Appendice I
75	Appendice II
77	Appendice III

LISTE DES FIGURES HORS TEXTE

- 1) Pouvoir réflecteur de CaO à 300 K et 17 K
- 2) Pouvoir réflecteur de SrO à 300 K et 17 K
- 3) Pouvoir réflecteur de BaO à 300 K et 17 K
- 4) Pouvoir réflecteur de deux échantillons de SrO
- 5) Indices d'extinction de CaO 90 K
- 6) Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de CaO à 300 K et 17 K
- 7) Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de SrO à 300 K et 17 K.
- 8) Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de BaO à 300 K
- 8 bis) Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de BaO à 17 K
- 9) Partie imaginaire de la fonction de Green de CaO à 300 K et 17 K
- 10) Courbes de dispersion de l'oxyde de Magnésium
- 11) Courbes de dispersion de l'oxyde de Calcium
- 12) Courbes de dispersion de l'oxyde de Strontium
- 13) Courbes de dispersion de l'oxyde de Baryum
- 14) Températures de Debye MgO et CaO
- 15) Températures de Debye SrO et BaO
- 16) Densité d'état à 2 phonons MgO et spectre Raman
- 17) Densité d'état à 2 phonons CaO et spectre Raman
- 18) Densité d'état à 2 phonons SrO et spectre Raman
- 19) Densité d'état à 2 phonons MgO et Absorption Infra Rouge
- 20) Densité d'état à 2 phonons CaO et fonction de Green
- 21) Densité d'état à 2 phonons SrO et absorption Infra Rouge

FIGURE 1

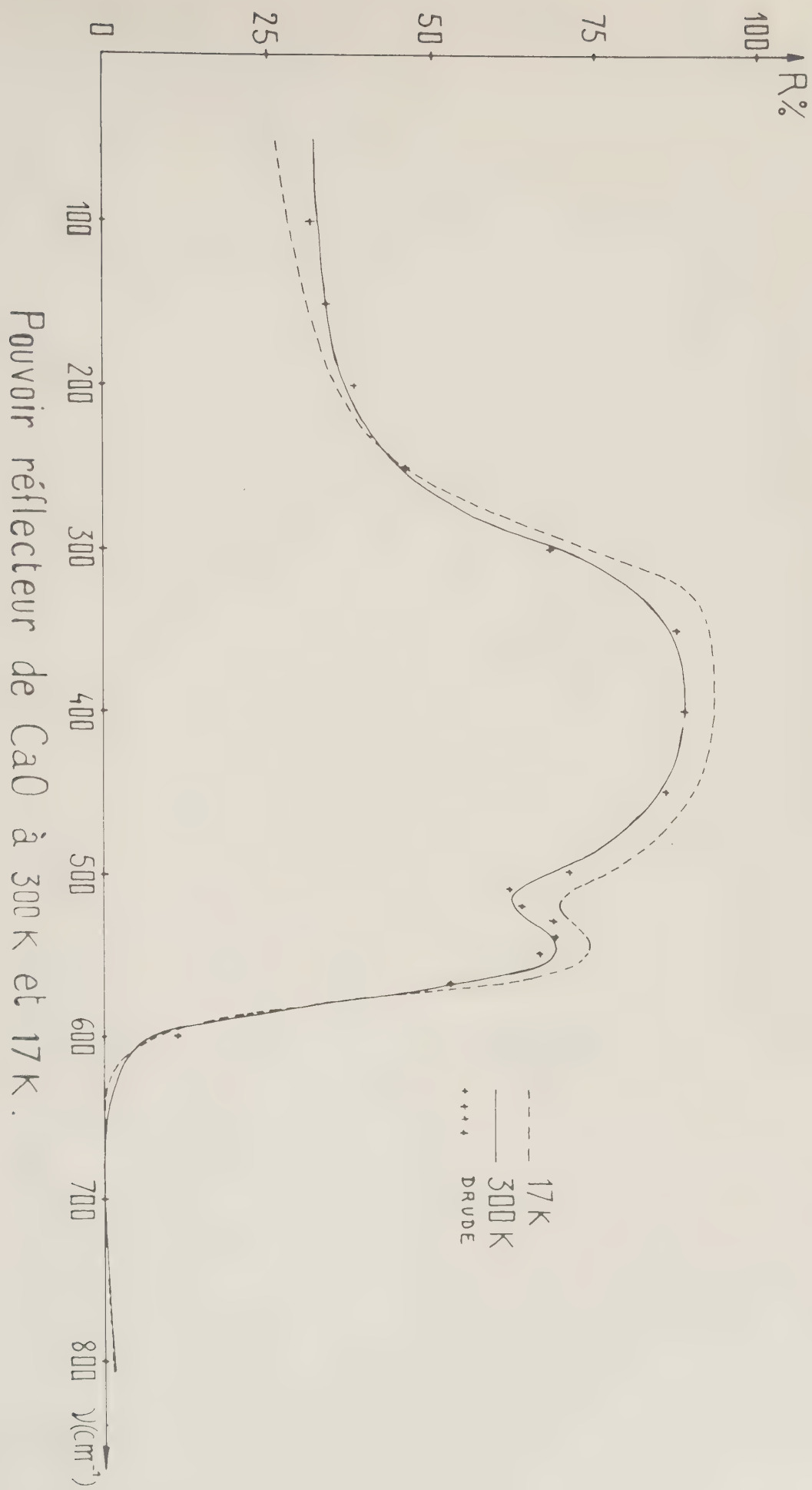


FIGURE 2

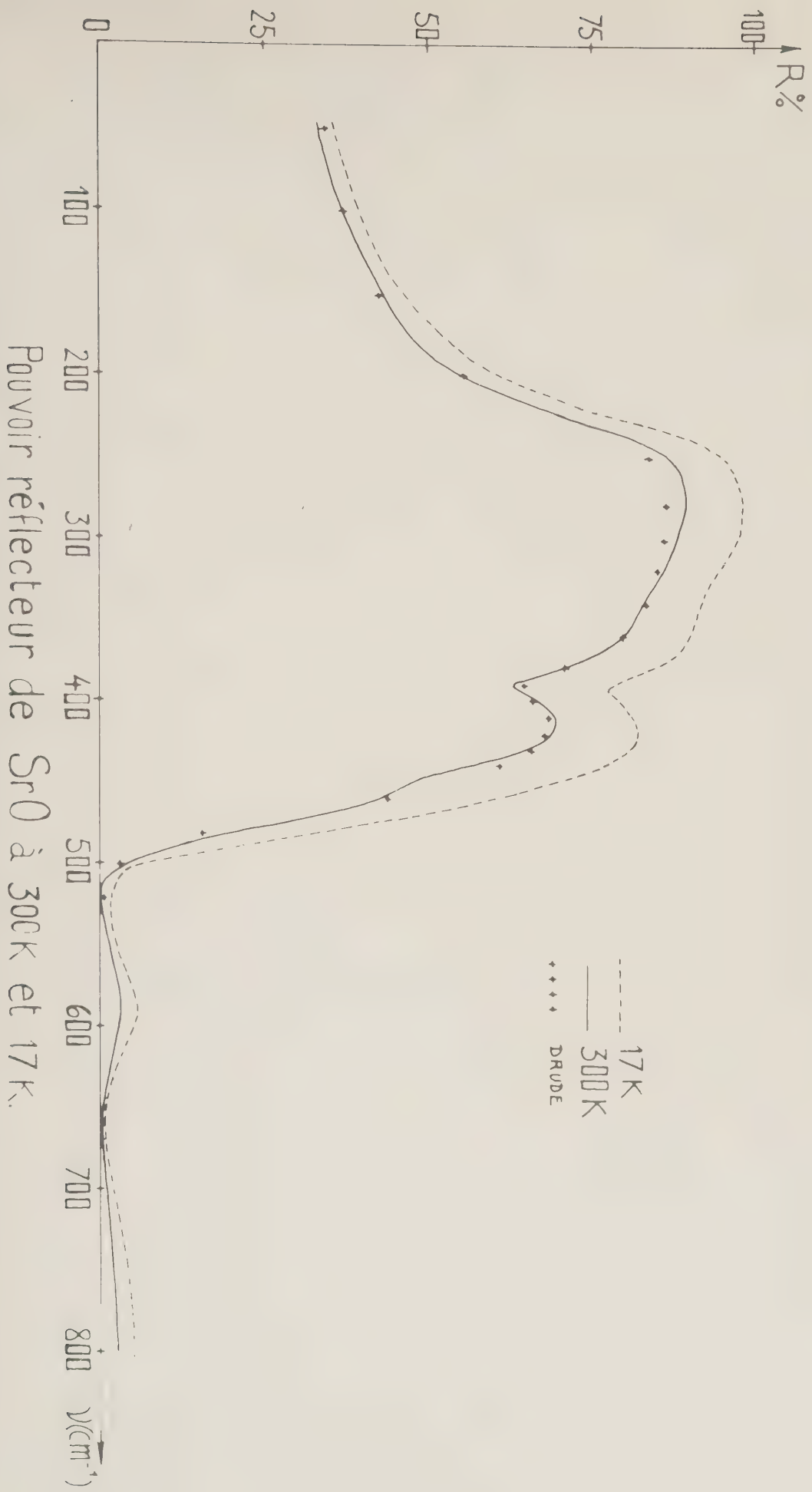


FIGURE 3

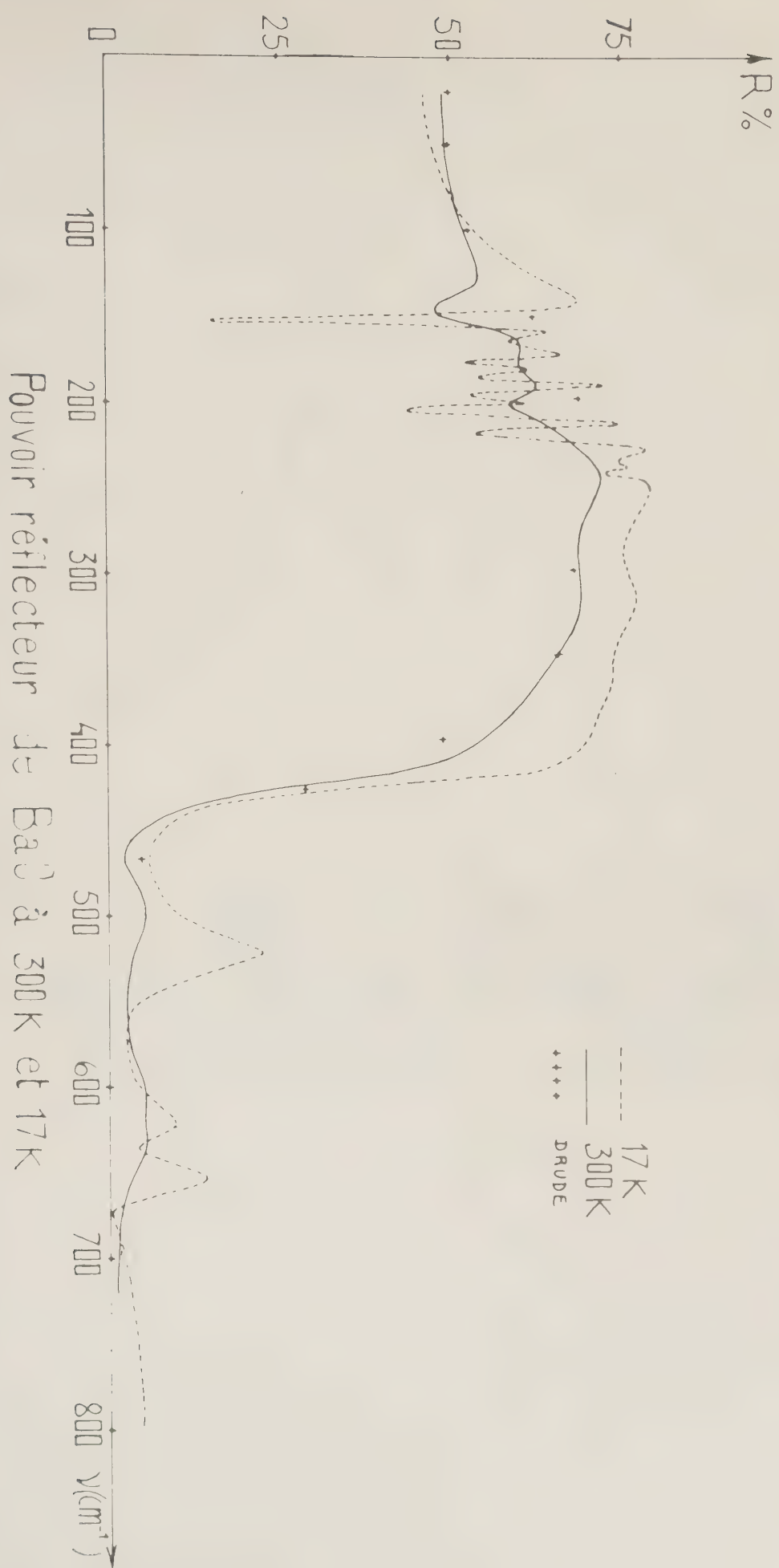
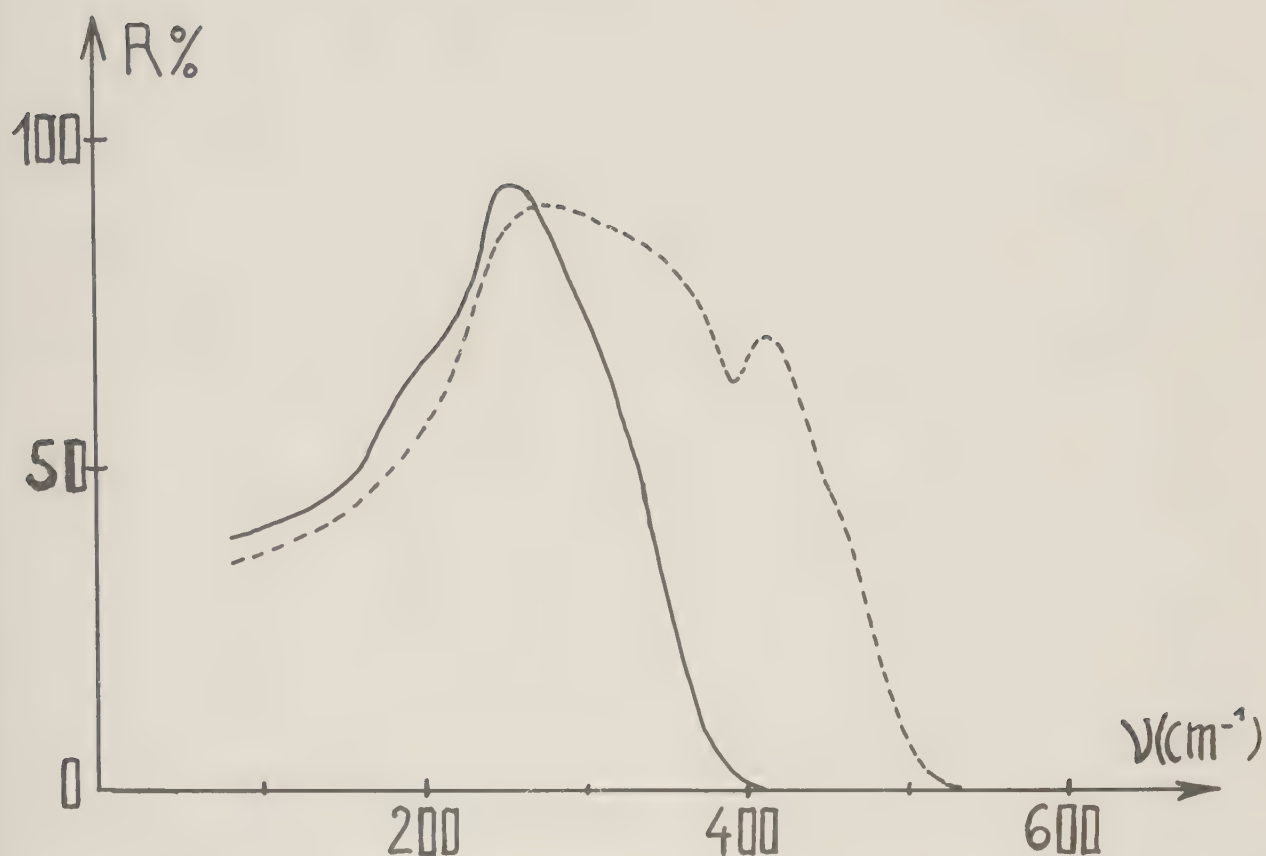
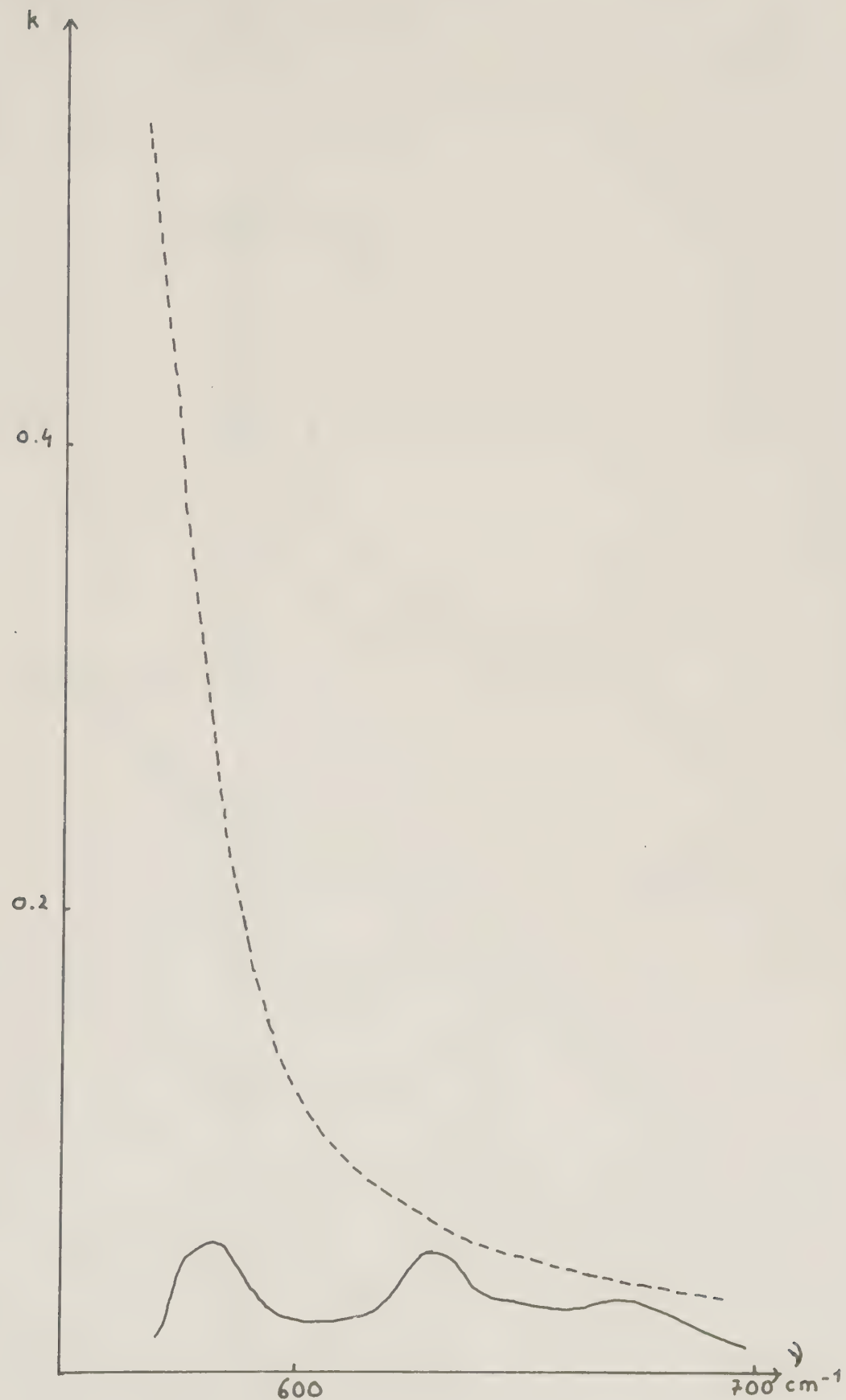


FIGURE 4



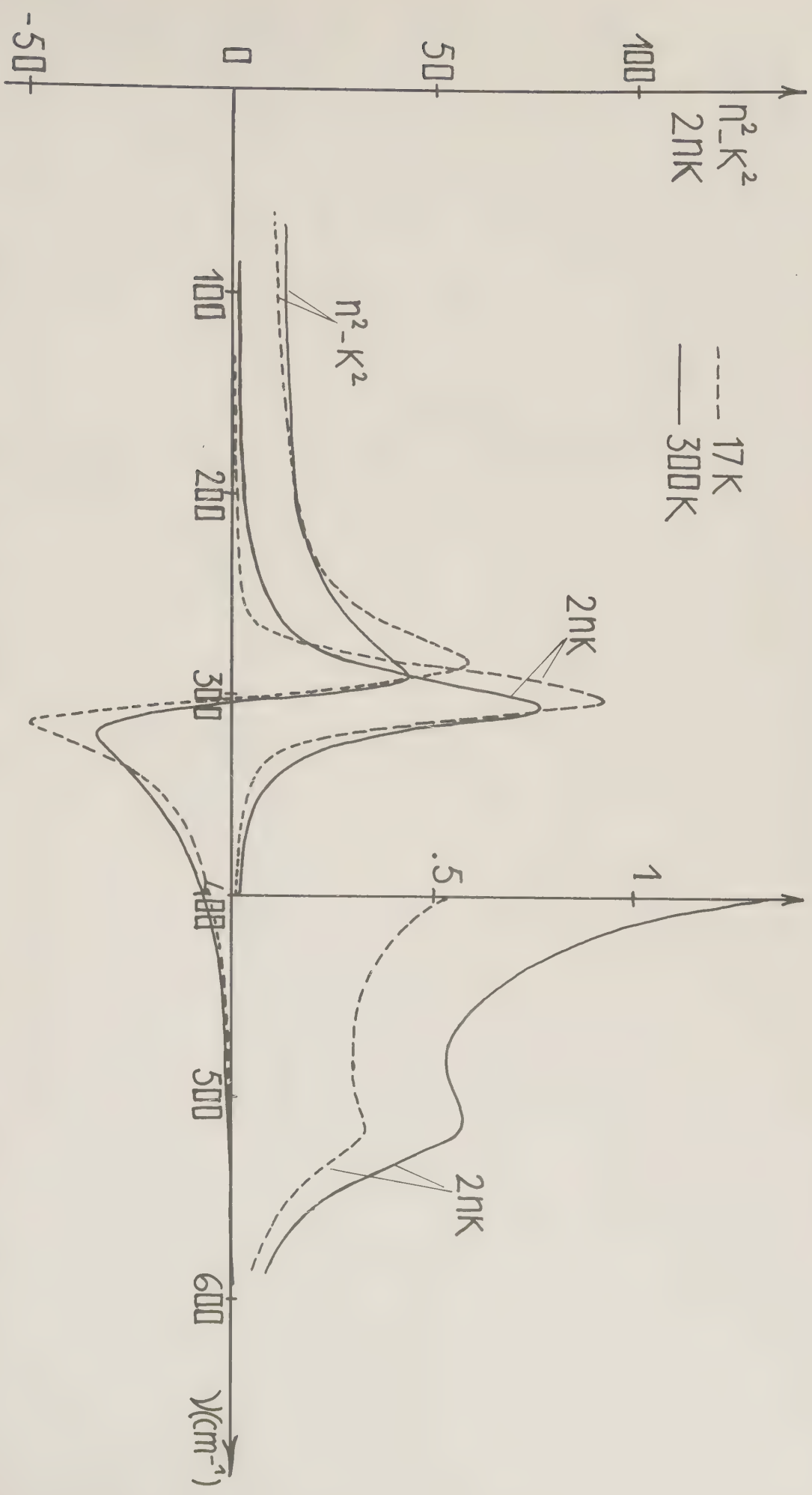
Pouvoir réflecteur de 2 échantillons de SrO .
(— mauvaise qualité, ---- meilleure qualité.)

FIGURE 5



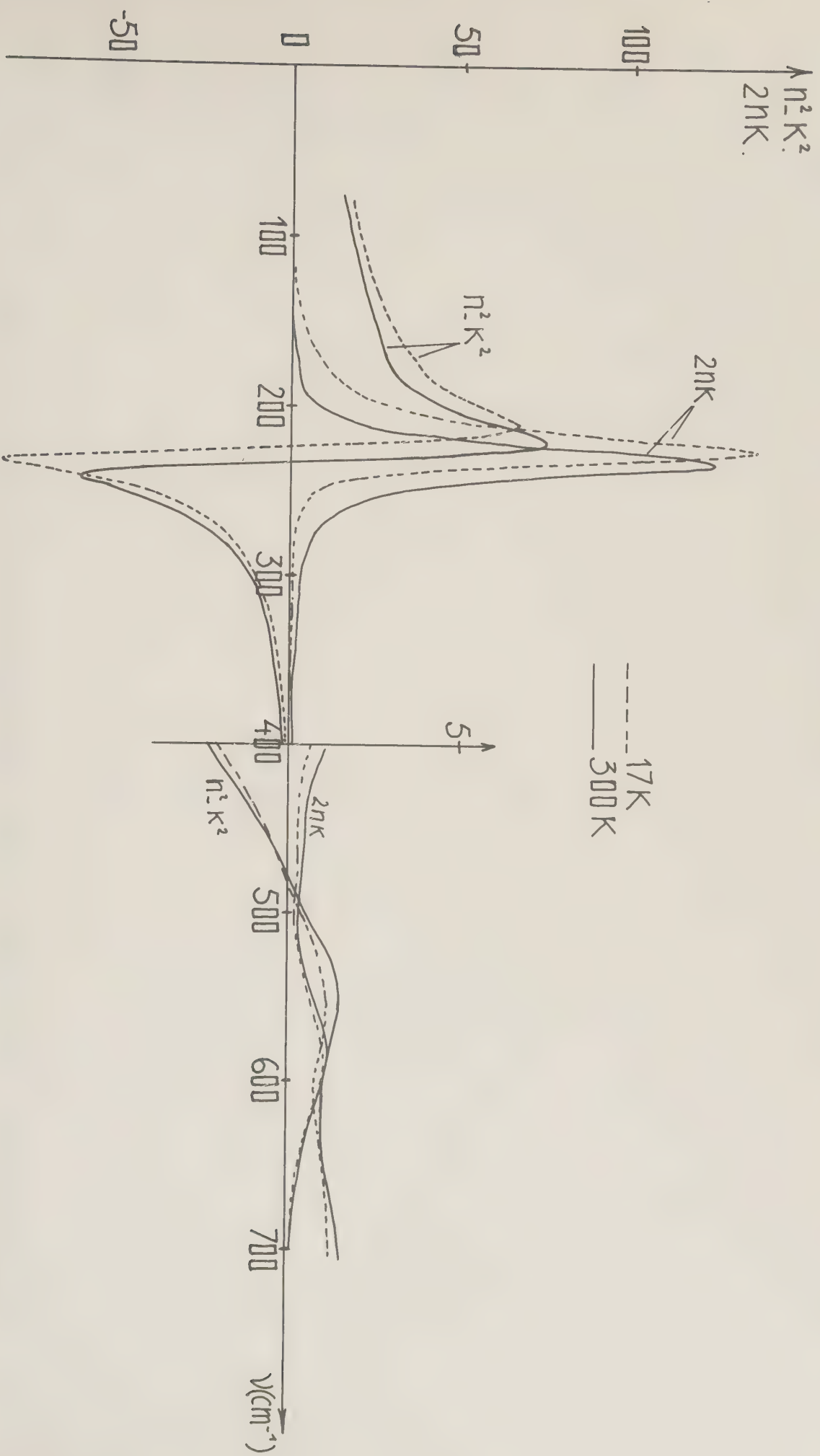
Indice d'extinction de CaO 90 K
— mesure' --- calculé (Lorentz)

FIGURE 6



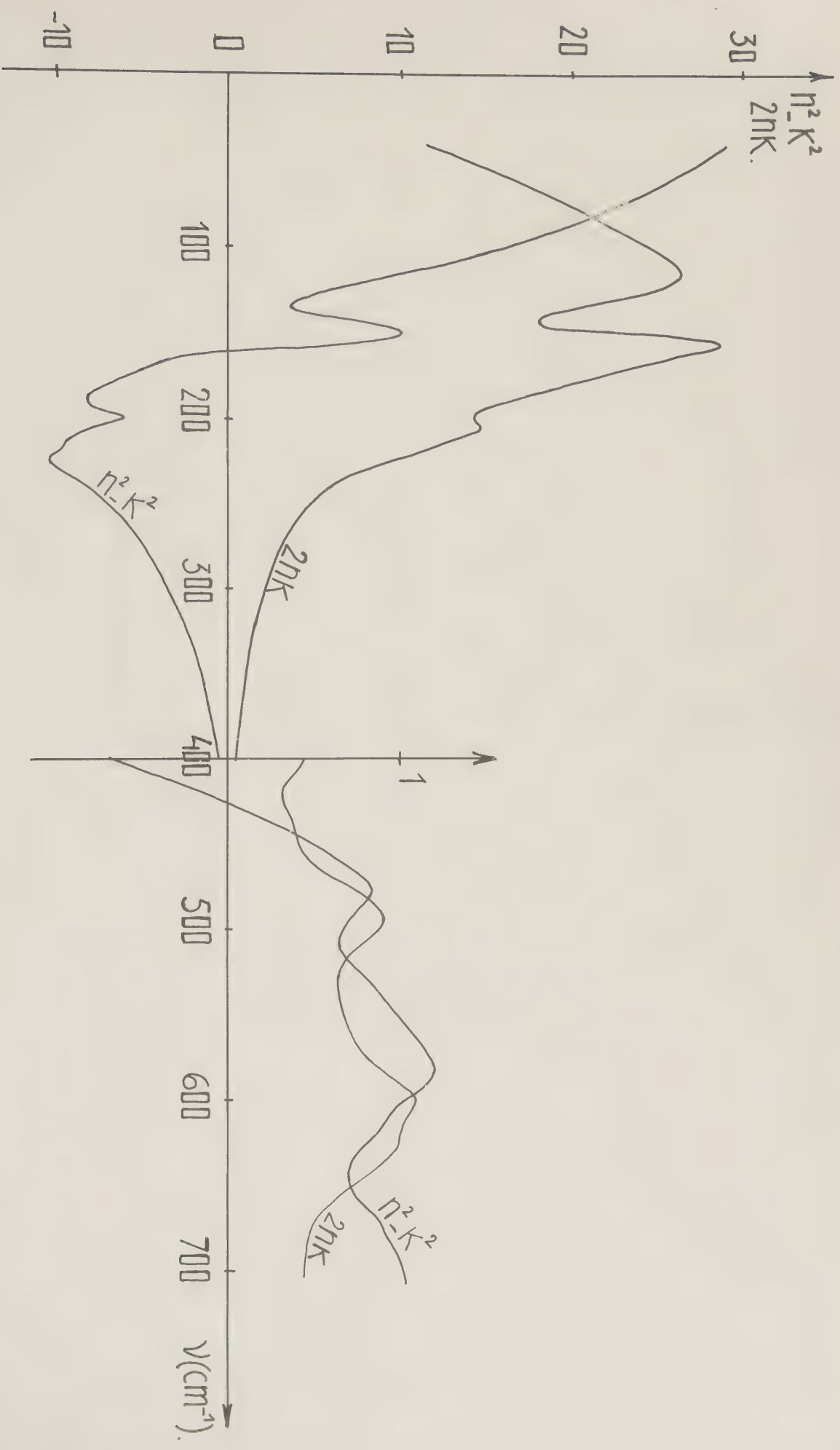
Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique
de CaO à 300 K et 17 K.

FIGURE 7



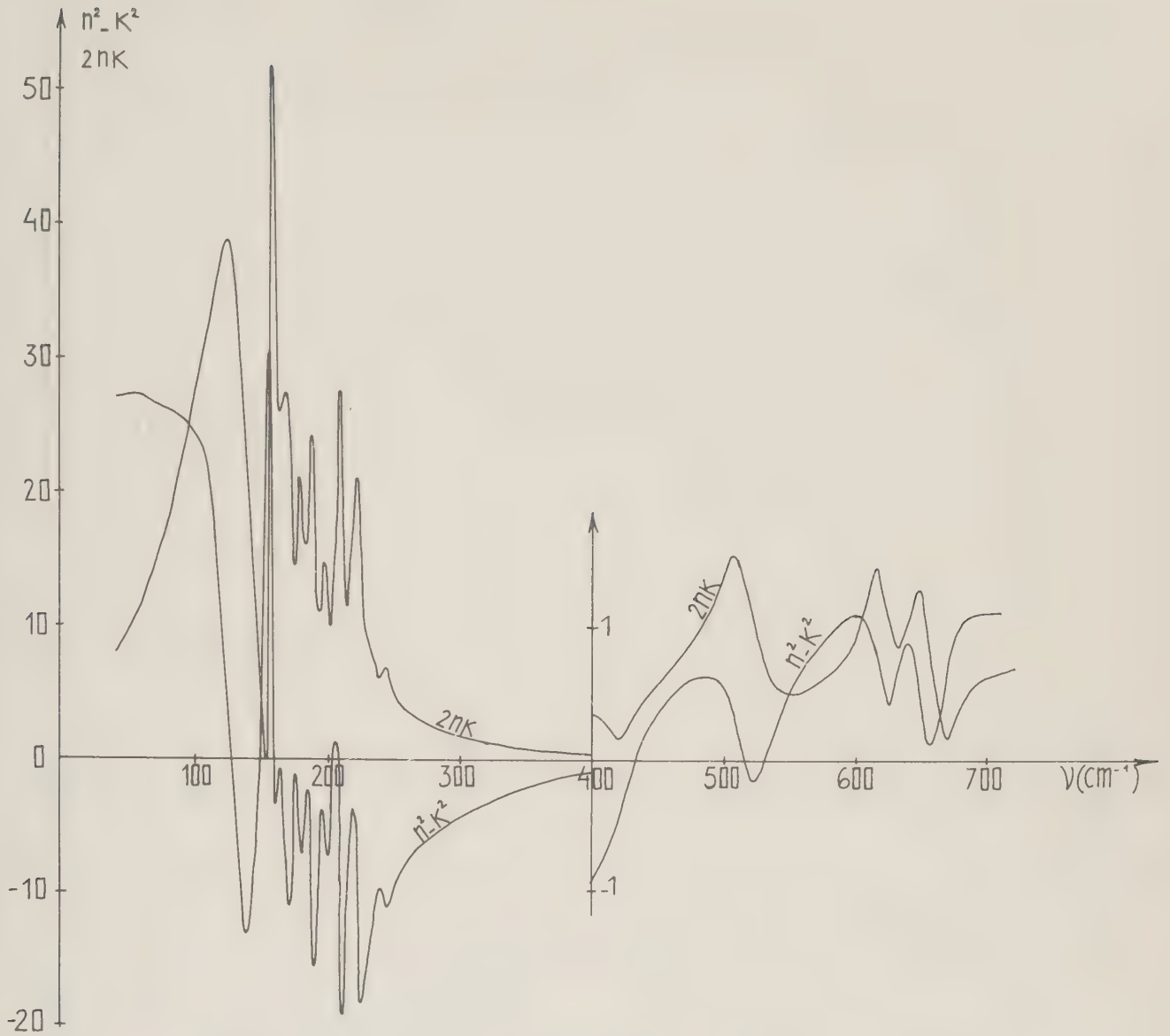
Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique

FIGURE 8



Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique
de BaO à 300K.

FIGURE 8 bis



Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique
de BaO à 17 K.

FIGURE 9

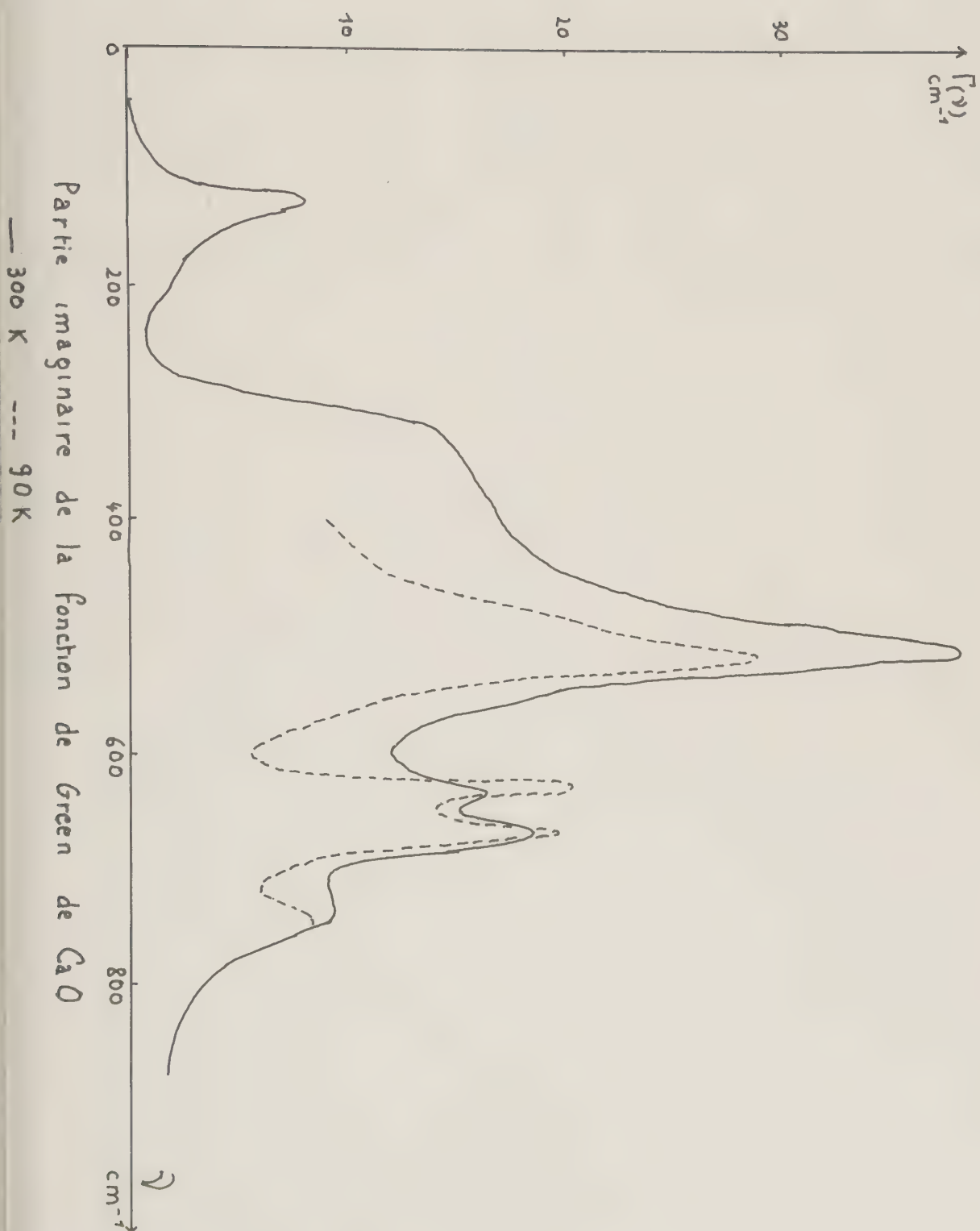
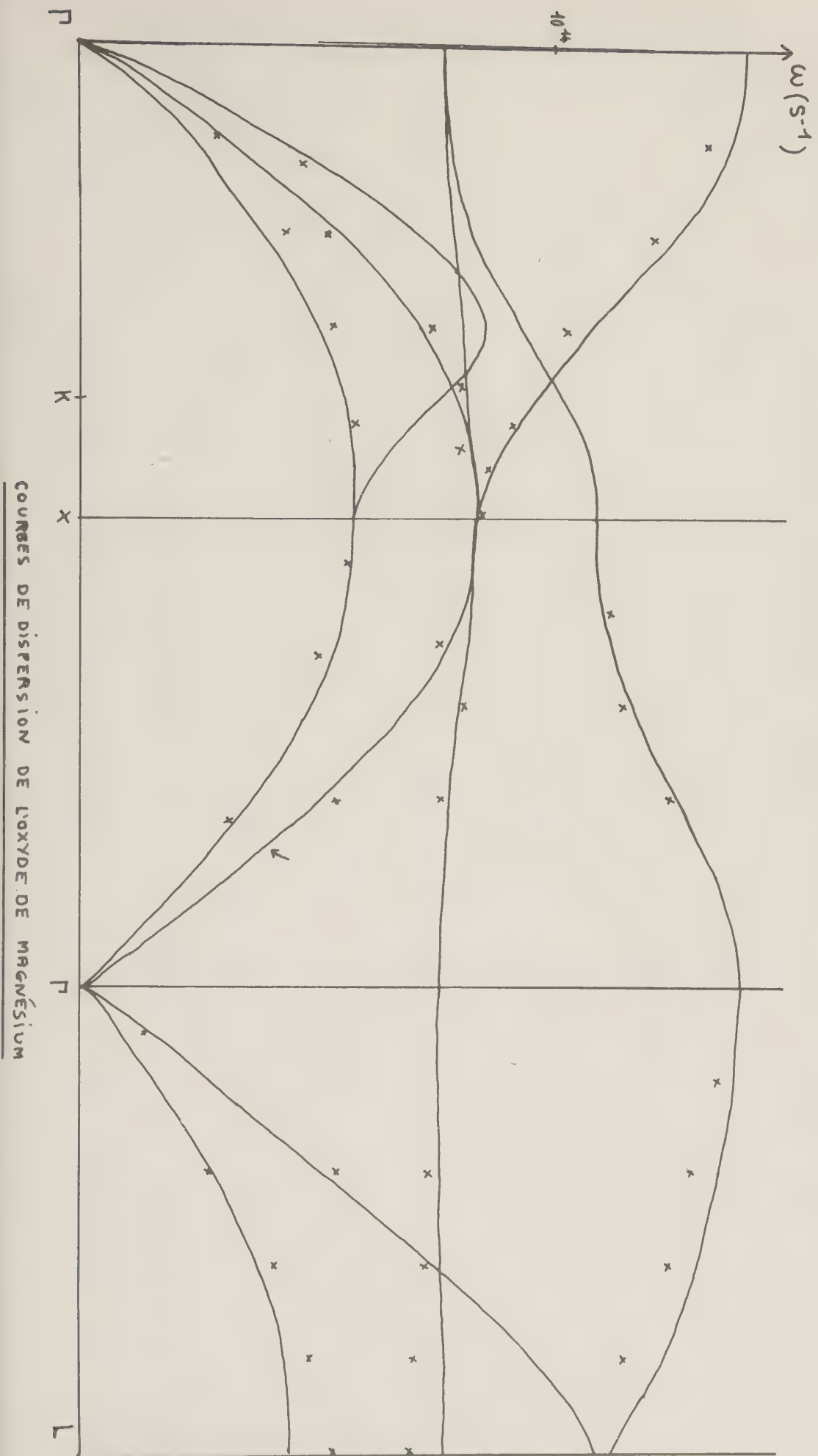
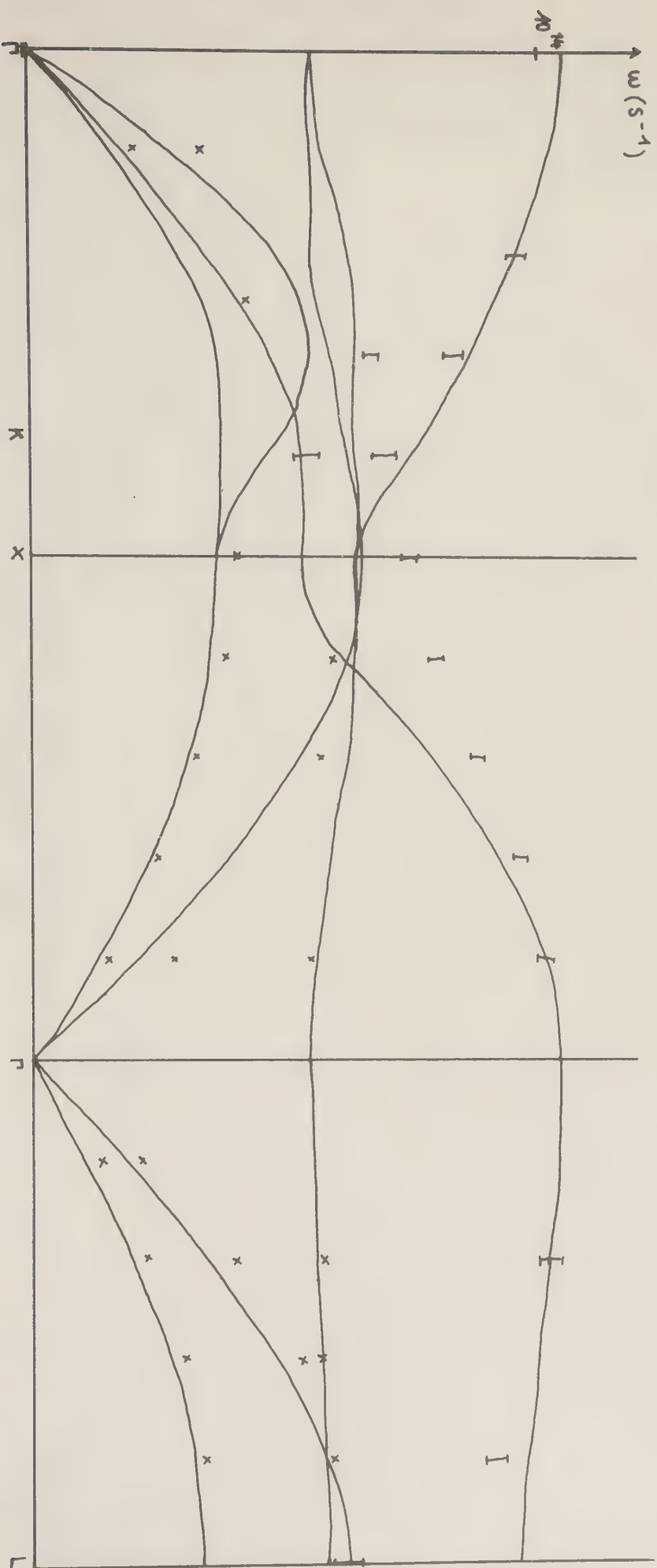


FIGURE 10



COURBES DE DISPERSION DE L'OXYDE DE MAGNÉSIUM

FIGURE 11



COURBES DE DISPERSION DE L'OXYDE DE CALCIUM

FIGURE 12

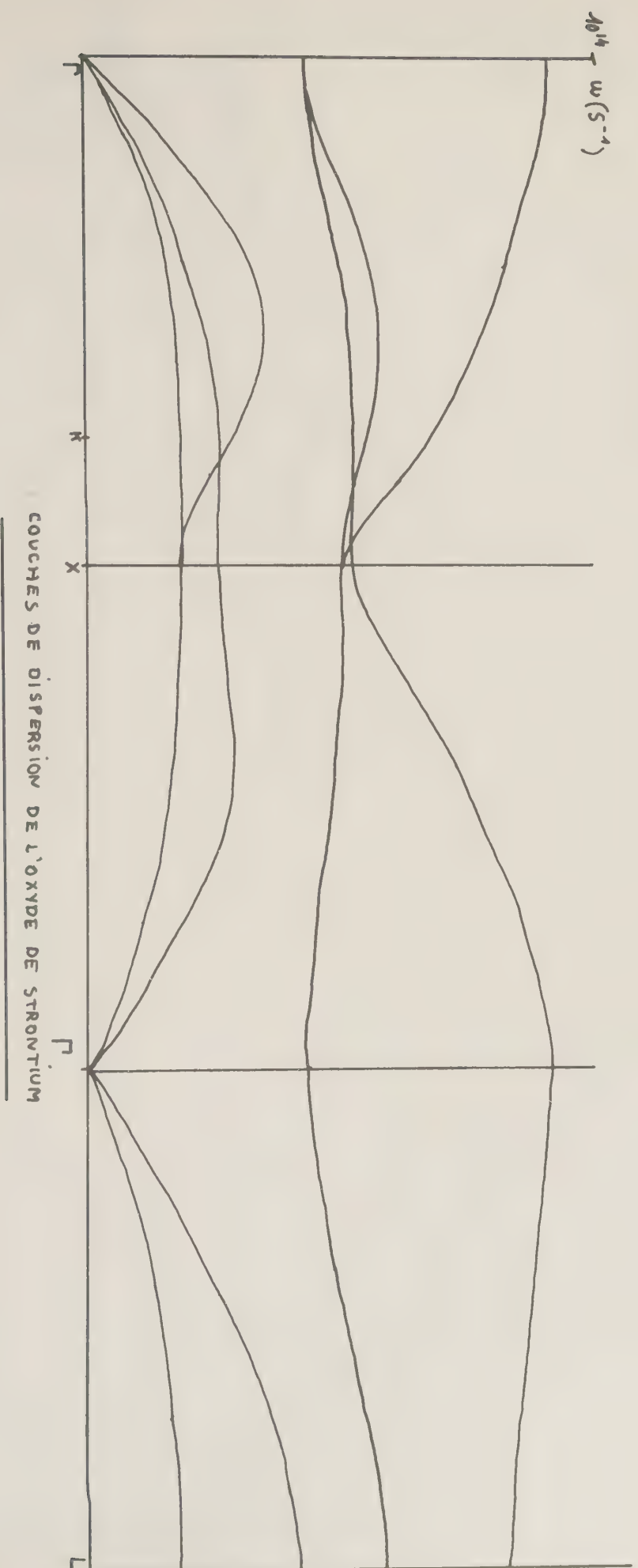


FIGURE 13

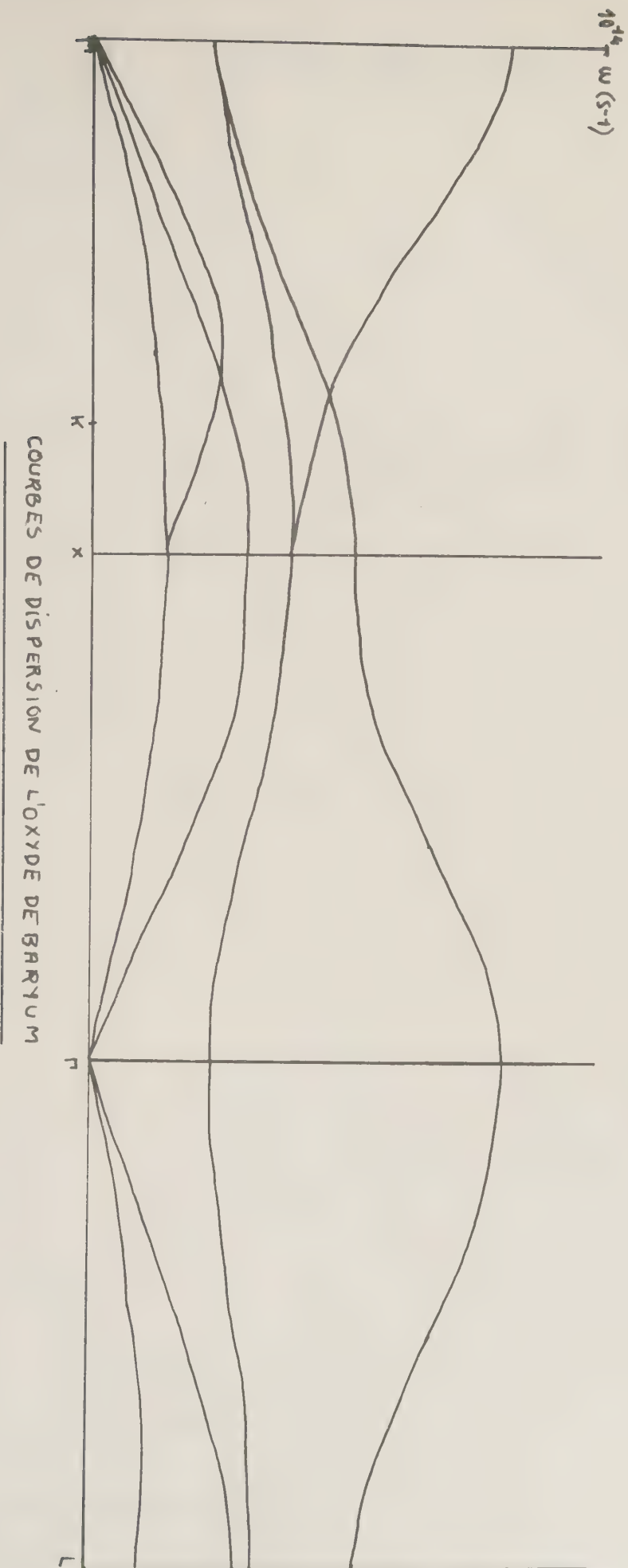


FIGURE 14

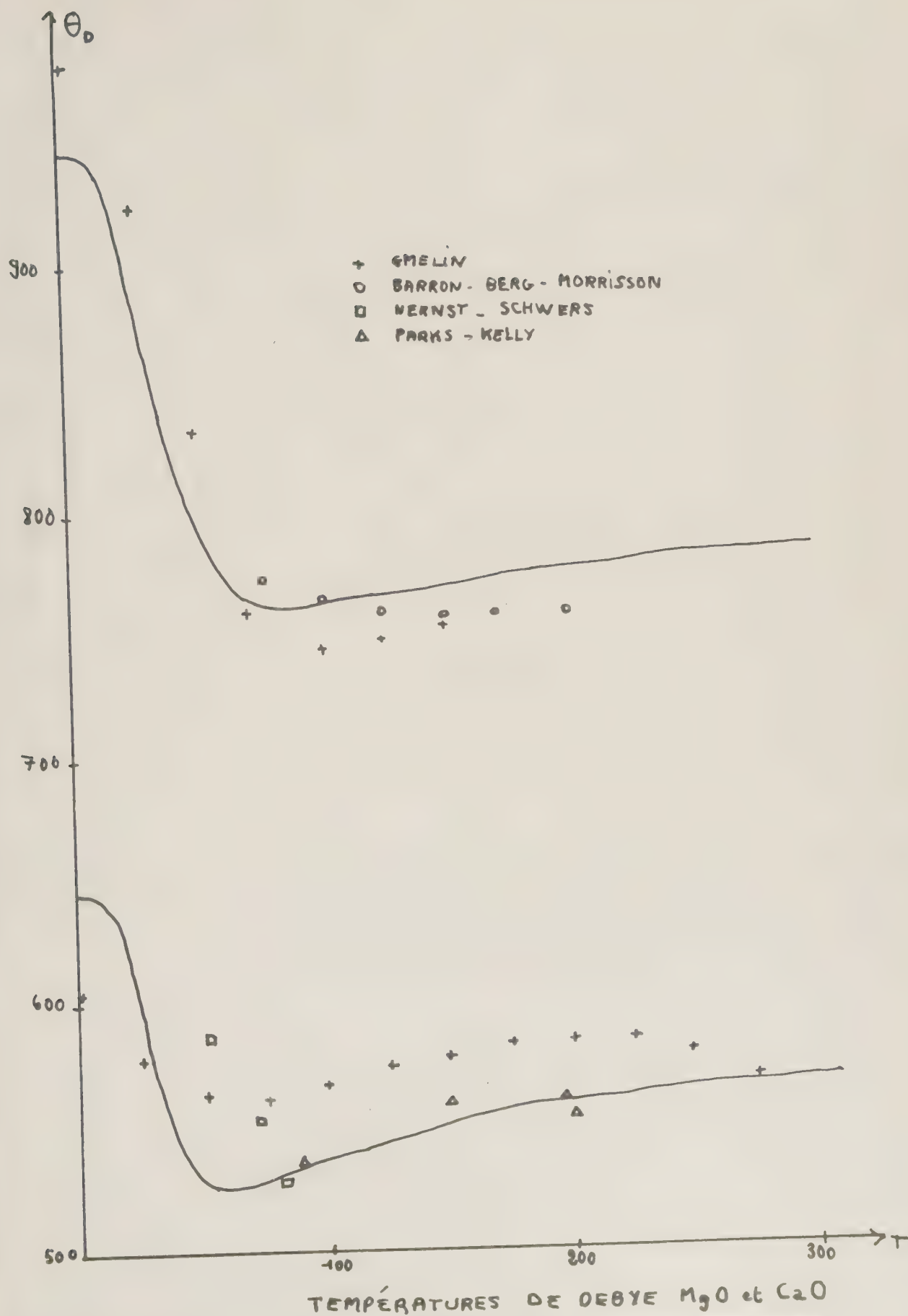


FIGURE 15

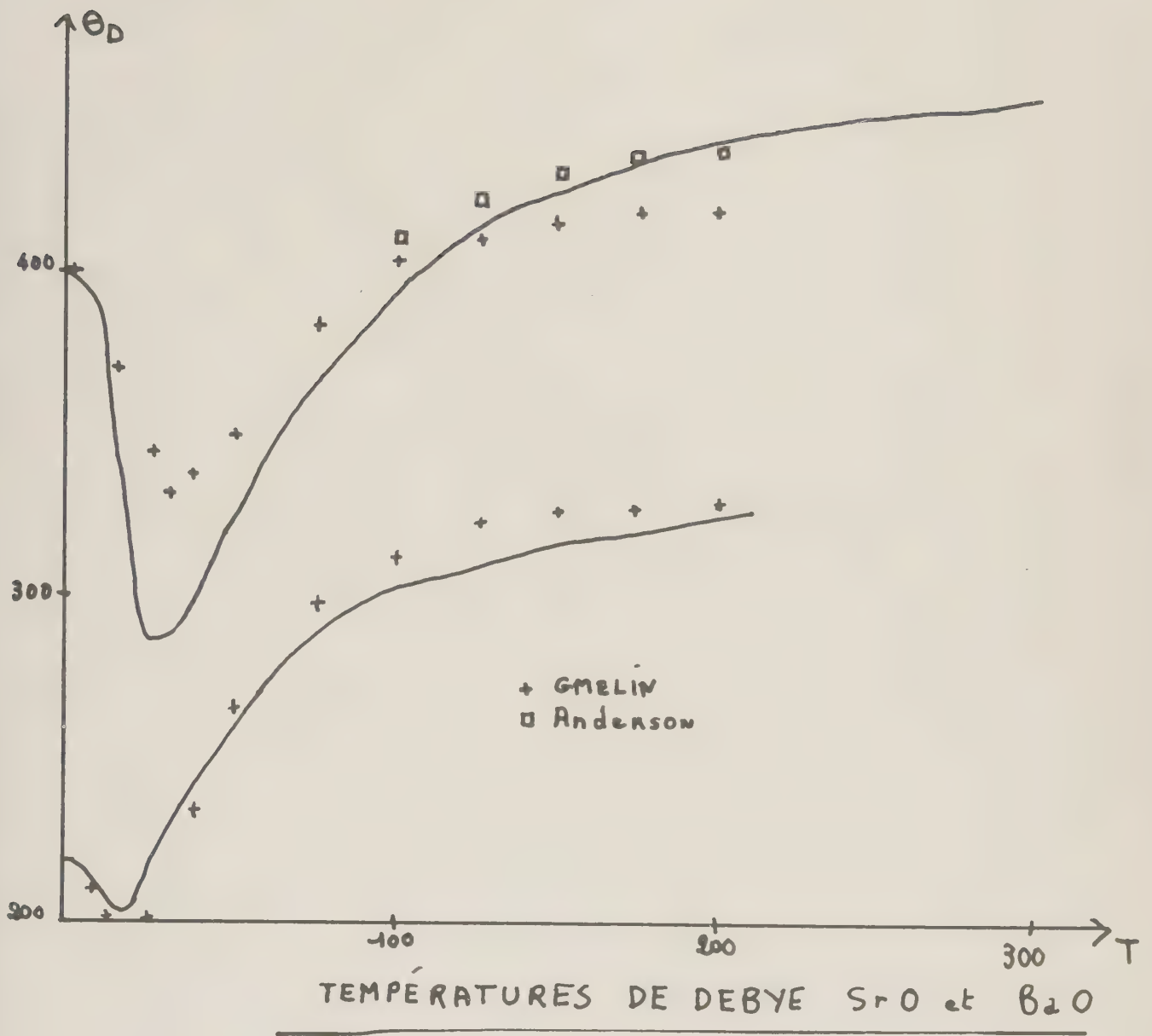


FIGURE 16

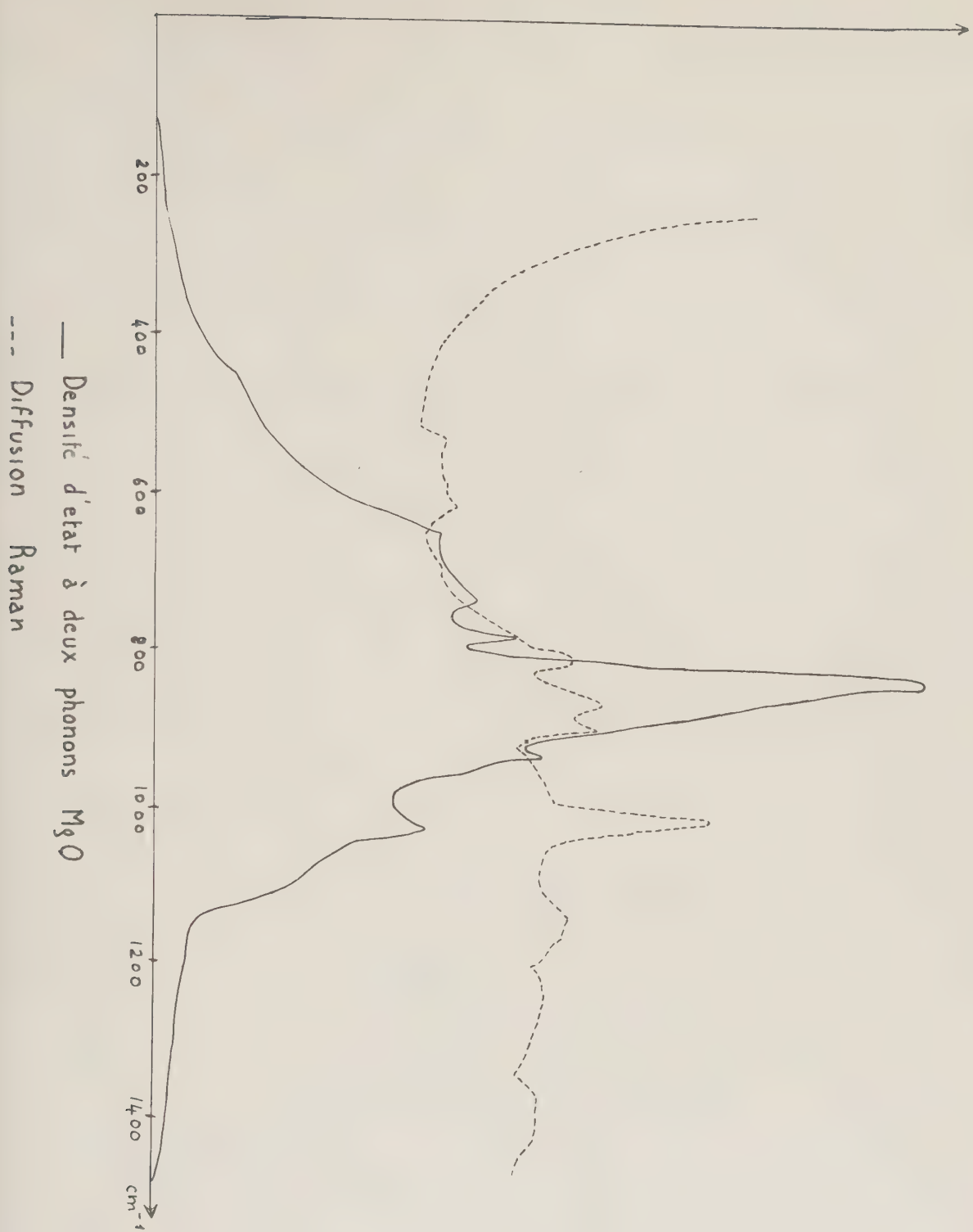


FIGURE 17

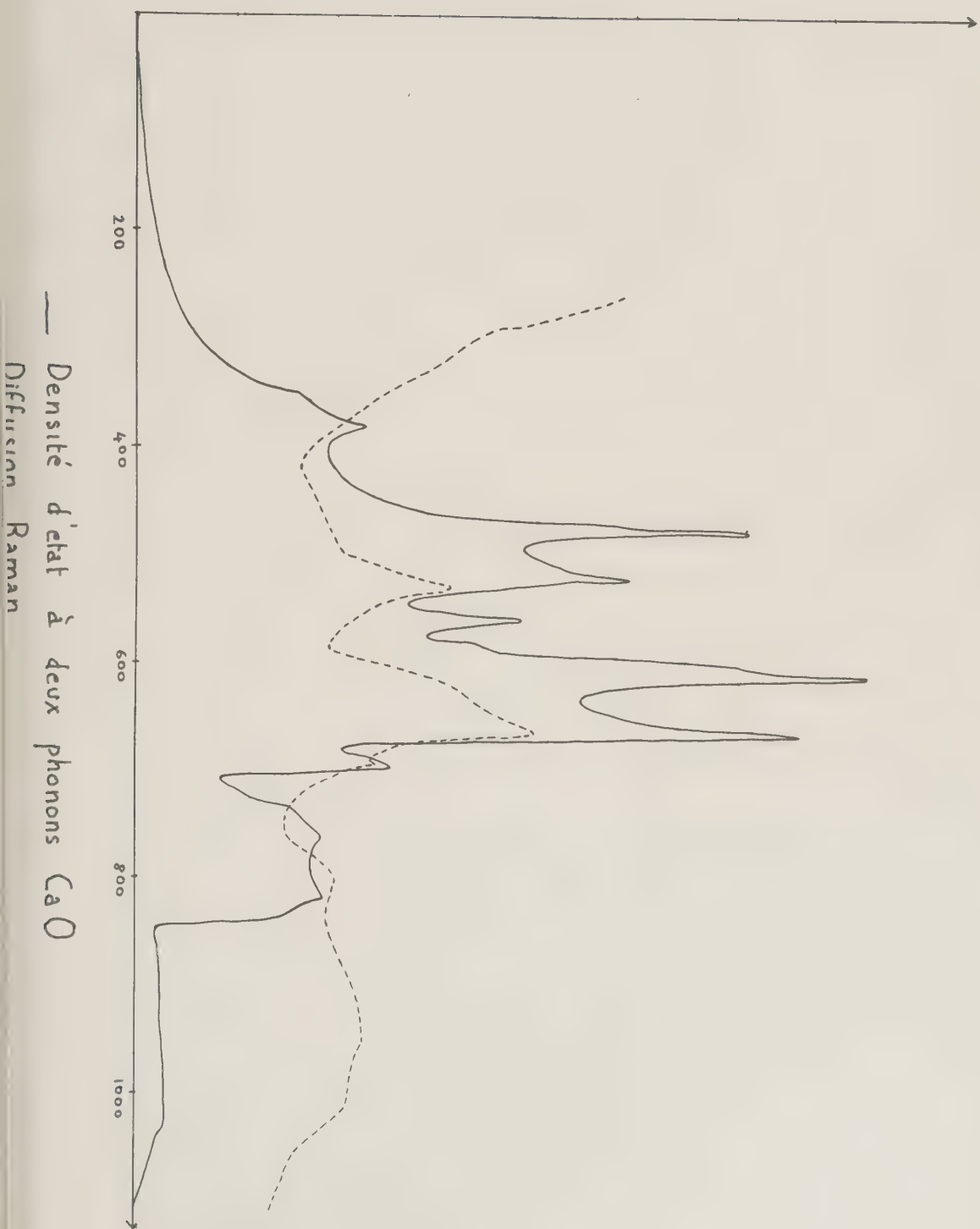


FIGURE 18

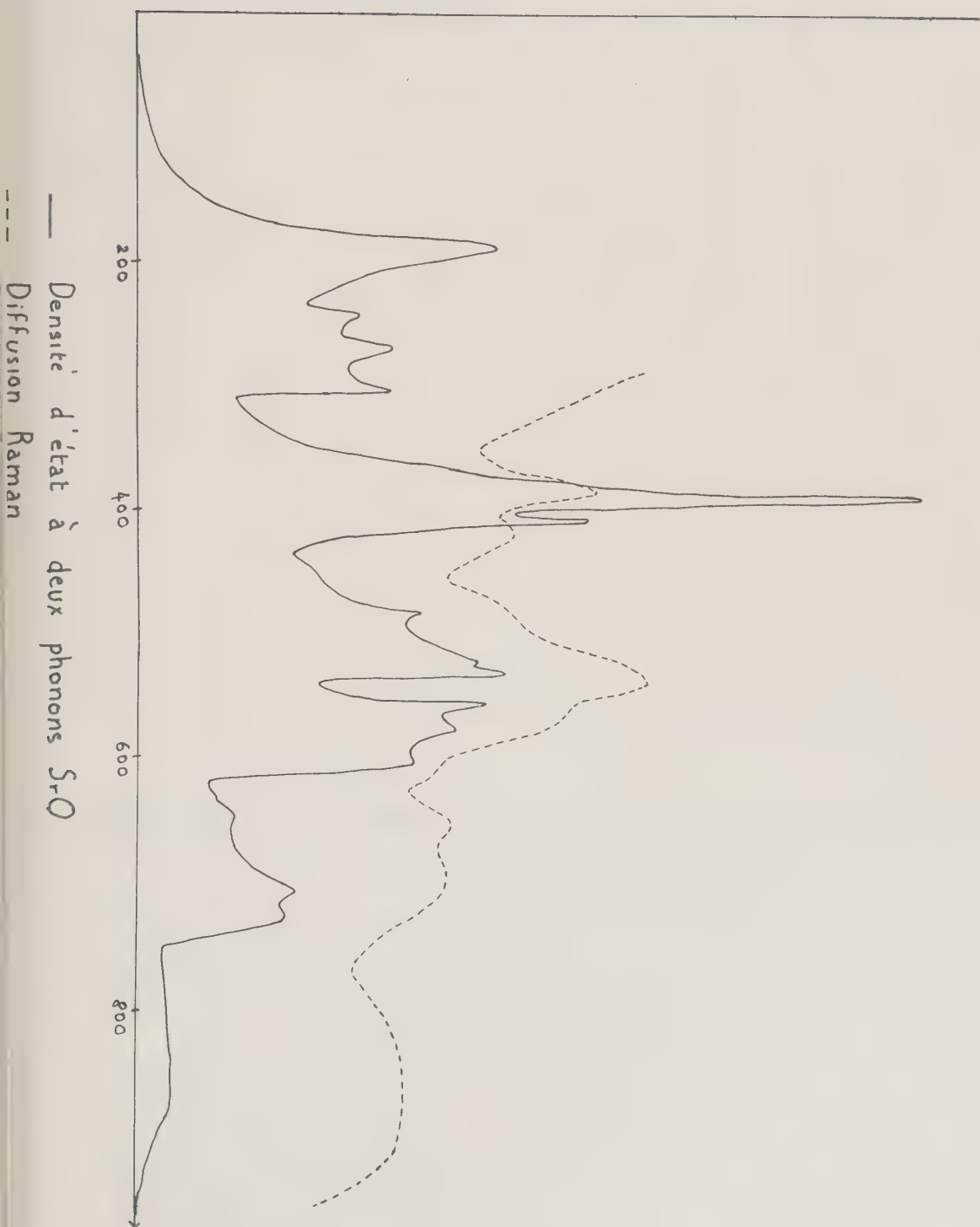


FIGURE 19

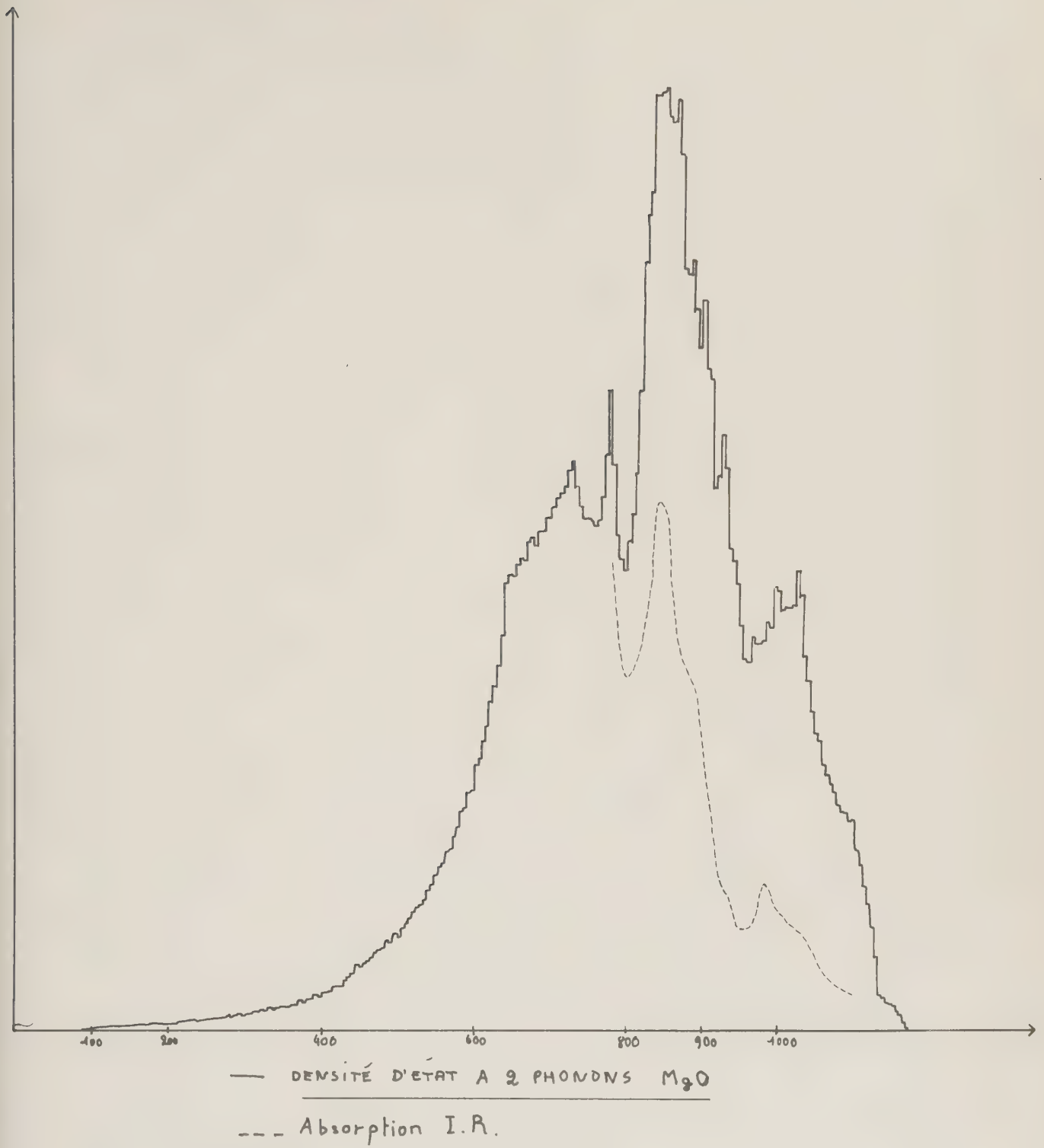


FIGURE 20

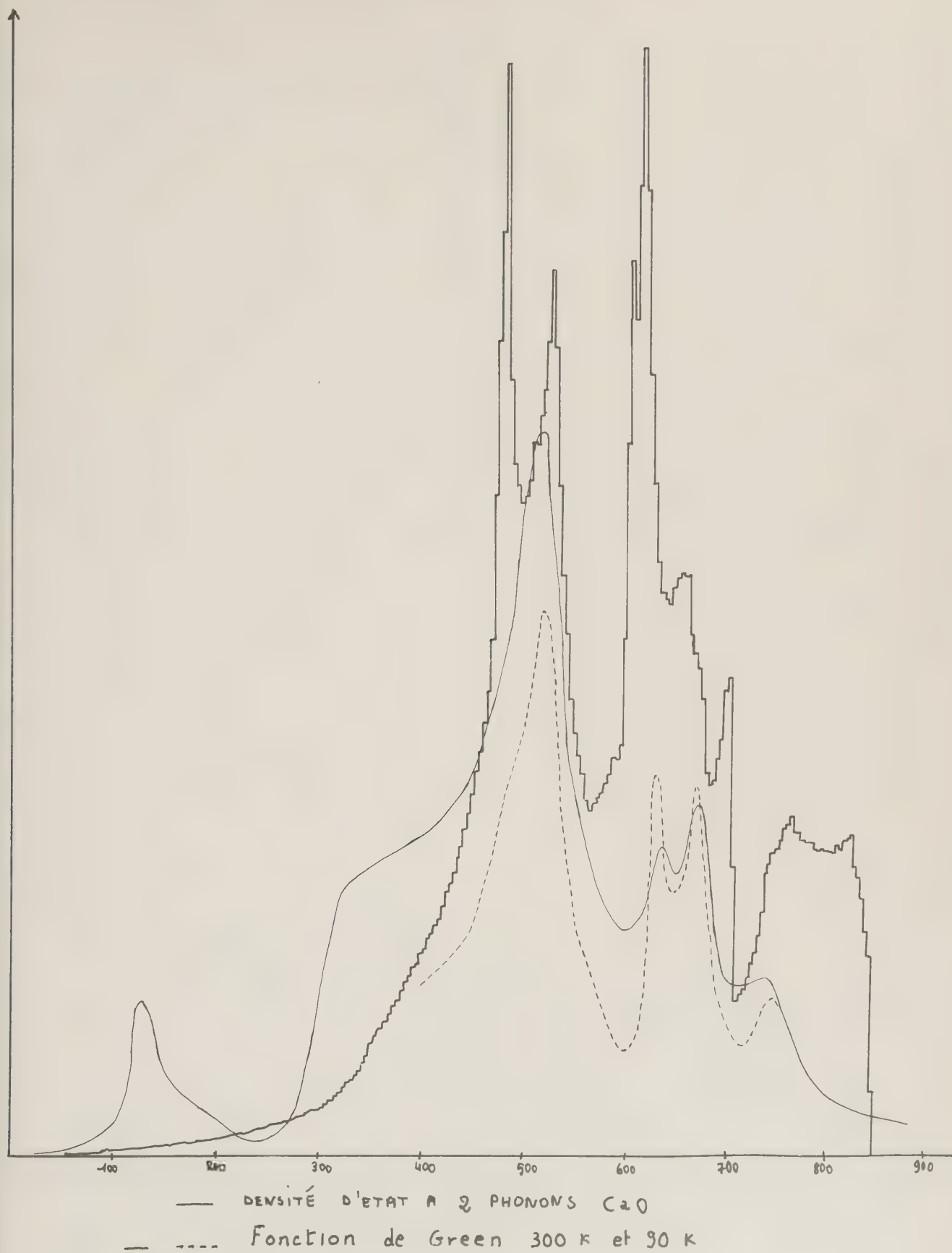


FIGURE 21

